



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
2009

**Bruno Miguel da Silva
Carvalho**

**Nanopartículas de Ferro no Tratamento de Solos
Contaminados com PCBs**



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
2009

**Bruno Miguel da Silva
Carvalho**

Nanopartículas de Ferro no Tratamento de Solos Contaminados com PCBs

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica de Célia Ferreira, Professora Adjunta do Departamento de Ciência Exactas e do Ambiente da Escola Superior Agrária de Coimbra.

o júri

Presidente

Prof. Dr. António José Barbosa Samagaio

Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Dra. Alexandra de Jesus Branco Ribeiro

Professora auxiliar do Dep. de Ciências e Eng. Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Orientador

Prof. Dr. Célia Maria Dias Ferreira

Professora adjunta do Departamento de Ciências Exactas e do Ambiente da Escola Superior Agrária de Coimbra

palavras-chave

Nanopartículas, ferro, PCBs, solos, métodos de extracção, remediação.

resumo

Partículas de Ferro à escala nanométrica representam uma nova geração de tecnologias de remediação ambiental que poderão fornecer soluções eficazes para algumas das mais problemáticas ameaças ambientais.

As Nanopartículas de Ferro possuem uma grande área superficial e uma elevada superfície de reacção. Outro factor importante é a sua enorme flexibilidade para aplicações in-situ.

Pesquisas mostram que as nanopartículas de ferro são muito eficazes na transformação e destruição de uma vasta gama de contaminantes ambientais, como é o caso de solventes orgânicos clorados, pesticidas organoclorados e PCBs.

Como relata este trabalho, actualmente existem vários métodos de tratamento de PCBs, mas nenhum está direccionado para o tratamento de solos através da nanotecnologia.

Este estudo relata o desenvolvimento de um método prático de análise de PCBs e avalia a reactividade que as nanopartículas de ferro possuem em relação aos contaminantes presentes no solo da Barrinha de Esmoriz.

Através da análise efectuada às amostras de solo recolhidas, foi confirmada a presença de PCBs com uma concentração de 0,03 µg/g de solo seco, que de acordo com a legislação portuguesa é um solo classificado como ligeiramente poluído.

Ensaios batch demonstraram que as nanopartículas de ferro adquiridas na NANO IRON, s.r.o. promovem a desalogenação rápida e completa dos PCBs presentes na amostra de solo da Barrinha de Esmoriz.

keywords

Nanoparticles, iron, PCBs, soils, extraction methods, remediation.

abstract

Iron nanoparticles represent a new generation of environmental remediation technologies that might provide effective solutions to one of the most troublesome environmental threats.

The iron nanoparticles possess a great surface area and a high reaction surface. Another important characteristic is its amazing flexibility for *in-situ* applications. Research shows that the iron nanoparticles are very effective at transforming and destroying a wide range of environmental contaminants, such as chlorinated organic solvents, organochlorine pesticides and PCBs.

As this study reports, nowadays there are several methods for PCB treatment, but none of them is aiming to the treatment of soils contaminated with PCBs through nanotechnology.

This study reports the development of a practical method for PCB analysis and evaluates the reactivity that the iron nanoparticles have towards the contaminants present in the soil of Barrinha de Esmoriz.

Through the analysis made to the soil samples collected, the presence of PCBs was detected with a concentration of 0,03 µg/g dried soil, that by the Portuguese Legislation is a soil classified as lightly polluted.

Batch trials demonstrate that the iron nanoparticles acquired from NANO IRON, s.r.o., promote the fast and complete dehalogenation of the PCBs present in the soil samples from Barrinha de Esmoriz.

"Ninguém cometeu maior erro do que aquele que não fez nada só porque podia fazer muito pouco."

Edmund Burke

Índice de Figuras

Figura 1 – Estrutura molecular dos bifenilos policlorados (PCBs) – adaptado [27].	12
Figura 2 - Equipamento Soxhlet para extracção de várias amostras simultaneamente.	22
Figura 3 – Sonda ultrasónica.	24
Figura 4 – Banho de ultrasons.	25
Figura 5 - Locais da recolha de amostras.	35
Figura 6 - Primeiro ponto de recolha.	36
Figura 7 - Segundo ponto de recolha.	36
Figura 8 – Determinação do teor de Humidade.	37
Figura 9 – Protocolo experimental para a Extracção Soxhlet.	39
Figura 10 – Banho de Ultrasons Retsch ur1.	40
Figura 11 – Fluxograma do protocolo experimental para a Extracção por ultrasons.	41
Figura 12 - Fluxograma do protocolo experimental para o método de limpeza.	43
Figura 13 - Cromatógrafo gasoso equipado com um detector de captura de electrões.	46
Figura 14 - Imagem captada por Transmission Electron Microscopy, adaptado de [g].	47
Figura 15 - Fluxograma descritivo do protocolo usado nos ensaios batch.	48
Figura 16 - Fluxograma do protocolo de determinação do método analítico.	49
Figura 17 - Gráfico de resposta do Branco.	51
Figura 18 - Gráfico de resposta do Padrão 1 (0,1 µg/mL).	52
Figura 19 - Gráfico de resposta do Padrão 2 (0,5 g/mL).	52
Figura 20 - Gráfico de resposta do Padrão 3 (1,0 µg/mL).	53
Figura 21 - Gráfico de resposta do Padrão 4 (5,0 µg/mL).	53
Figura 22 - Gráfico de resposta do Padrão 5 (10 g/mL).	54
Figura 23 - Gráfico da recta de calibração.	55
Figura 24 - Comparação gráfica da amostra 1 com a solução padrão de Aroclor 1260.	56
Figura 25 - t0 (0h de reacção).	57
Figura 26 – t1 (1h30m de reacção).	58
Figura 27 - t2 (3h de reacção).	58
Figura 28 - t3 (4h30m de reacção).	59
Figura 29 - t4 (6h de reacção).	59
Figura 30 - t5 (24h de reacção).	60

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Algumas espécies de PCBs por número de congénere, adaptado de [i]	12
Tabela 2 – Terminologia da tabela 1, adaptado de [i]	13
Tabela 3 - Resumo das técnicas mais antigas de tratamento de solos.....	18
Tabela 4 - Resumos das técnicas mais modernas de tratamento de solos.....	19
Tabela 5 – Condições Cromatográficas	45
Tabela 6 - Caracterização das nanopartículas de ferro, adaptado de [g].....	47
Tabela 7 - Comparação dos métodos de extracção	50
Tabela 8 – Valores das diferentes concentrações da solução padrão e respectivas áreas de resposta.....	54
Tabela 9 - Valor de concentração e área de resposta da amostra de solo	56
Tabela 10 – Características da amostra de solo recolhida no ponto 1	56
Tabela 11 - Valores da área de resposta dos PCBs	60
Tabela 12 - Níveis de contaminação dos solos de acordo com a Legislação Portuguesa, adaptado de [2].....	63

Lista de Abreviaturas/Símbolos

Abreviatura/Símbolo	Descrição
CBO	Carência Biológica de Oxigénio
CQO	Carência Química de Oxigénio
DCM	Diclorometano
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FE	Fase Estacionária
GC	Cromatografia Gasosa
GC/ECD	Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Electrões
GC/MS	Cromatografia Gasosa com Espectómetro de Massa
HCs	Hidrocarbonetos
Ocs	Organoclorados
PCB	Bifenilos Policlorados
PCDD	Dibenzo-p dioxinas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
POA	Processos Oxidativos Avançados
POOC	Planos de Ordenamento da Orla Costeira
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
SST	Sólidos Suspensos Totais
TCB	Tetrafenilas Policloradas
tm	Tempo Morto
tr	Tempo de Retenção
t'r	Tempo de Retenção Ajustado

Índice

Índice de Figuras	2
Índice de Tabelas	3
Lista de Abreviaturas/Símbolos	4
1. Introdução	7
2. Revisão da Literatura	11
2.1. Bifenilos Policlorados (PCBs)	11
2.1.1. Uma Breve História	11
2.1.2. Caracterização e Utilização	12
2.2. Remediação Ambiental	15
2.3. Métodos de Extracção	21
2.3.1. Extracção Soxhlet	21
2.3.2. Extracção Ultrasónica	23
2.4. Cromatografia Gasosa	26
3. Enquadramento da Barrinha de Esmoriz	29
3.1.1. Localização e Descrição Geral	29
3.1.2. Enquadramento na Rede Hidrográfica	30
3.1.2.1. Caracterização Geral da Bacia Hidrográfica	30
3.1.2.2. Principais Fontes Poluentes na Bacia Hidrográfica	30
4. Materiais e Métodos	35
4.1. Recolha de Amostras	35
4.2. Métodos de Extracção	39
4.2.1. Extracção Soxhlet	39
4.2.2. Extracção Ultrasónica	40
4.3. Método de Limpeza ('Cleanup')	43
4.4. Análise Cromatográfica	45
4.4.1. Condições Cromatográficas	45
4.5. Ensaio Batch	47
5. Resultados e Discussão	49
5.1. Soxhlet versus Ultrasons	50
5.2. Calibração	51
5.3. Amostras	55
5.4. Ensaio Batch	57
6. Conclusões	63

7. Referências Bibliográficas.....	65
8. Cibergrafia.....	69

1. Introdução

A contaminação de solos é, cada vez mais, um assunto de interesse á escala global.

Por definição o solo pode ser visto de várias maneiras e perspectivas. Do ponto de vista de um engenheiro agrónomo, o solo é a camada na qual se pode desenvolver a vida vegetal, para um engenheiro civil, o solo é um corpo passível de ser escavado. Da escola russa (Dokuchaiev 1840-1930) vem o conceito pedológico mais tradicional, que define solo como “um corpo tridimensional, natural e dinâmico da crosta terrestre que resulta da acção conjugada do clima e organismos vivos sobre a rocha, sendo essa acção condicionada pelo relevo, em função do tempo”.

É interessante referir que na última definição da FAO o solo deixa de ser visto como uma entidade “natural” como até então tinha sido considerado, para passar a ser “ qualquer material nos primeiros 2 metros a contar da superfície terrestre que está em contacto com a atmosfera”, ou seja uma estrada alcatroada passa a ser considerada solo, de acordo com esta definição.

Seja qual for o ponto de vista um factor permanece constante e inalterável, a importância do solo e o facto de este não ser um recurso renovável, uma vez que a sua regeneração é muito lenta.

A produção em massa, quer por necessidade quer por fruto de uma sociedade consumista, exerce uma pressão enorme sobre as indústrias dos vários ramos para uma produção insustentável, com impactos negativos ao nível do solo.

A poluição do solo consiste numa das formas de poluição, que afecta particularmente a camada superficial da crosta terrestre, causando efeitos nocivos directos ou indirectos à vida humana, à natureza e ao meio ambiente em geral. Consiste na presença indevida, no solo, de elementos químicos estranhos, como os resíduos sólidos ou efluentes líquidos produzidos pelo homem, que prejudiquem as formas de vida e seu desenvolvimento regular [d].

A Barrinha de Esmoriz envolve uma lagoa costeira integrada na Rede Natura 2000 situada na fronteira dos concelhos de Espinho e Ovar que se encontra altamente degradada devido a décadas de incúria relativamente à deficiente qualidade da água que afluí à Barrinha, resultado de efluentes domésticos e industriais que, por falta de tratamento adequado, poluem a água da Lagoa. Tal poluição atinge por vezes o oceano e as praias contíguas, sempre que ocorre a ligação da barrinha ao mar [e].

De acordo com a Resolução de Conselho de Ministros nº 176/2003 e 76/2000, esta lagoa é considerada, pelo Governo Português, ser de grande importância ecológica e com uma necessidade urgente de tratamento.

Um dos poluentes encontrados nos solos da Barrinha são os PCBs ou bifenilos policlorados.

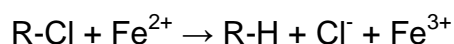
Os Bifenilos policlorados, em geral conhecidos por PCBs, são de elevada toxicidade e persistência ambiental. Devido à sua propriedade não inflamável, estabilidade química, elevado ponto de ebulição e isolamento eléctrico, os PCBs são utilizados em centenas de aplicações industriais e comerciais, incluindo electricidade, transferência de calor e equipamentos hidráulicos (como plastificantes em tintas, plásticos e produtos de borracha, em pigmentos, papéis e muitas outras aplicações). Outra das suas propriedades é a sua capacidade de bioacumulação, causando graves problemas de saúde.

Devido à elevada toxicidade, a produção e utilização de PCBs foi desde 1985 limitada nos EUA [k]. Contudo ainda existem PCBs no ambiente, precisamente devido ao facto de serem dificilmente degradados e muito persistentes. O solo constitui um reservatório para os PCBs, e para os remover são precisas acções concretas. Acresce ainda que o tratamento de solos contaminados com PCBs é exigido pela convenção de Estocolmo relativa a poluentes orgânicos persistentes. Contudo não existem actualmente técnicas que permitem um tratamento eficaz, dado que os métodos convencionais (incineração e aterro) não são recomendados pela Convenção.

É portanto da maior importância encontrar novos métodos eficazes que permitam remover os PCBs do meio ambiente, especialmente dos solos.

Este estudo procura avaliar o potencial redutor das nanopartículas de ferro em amostras de solos contaminados com PCBs provenientes da Barrinha de Esmoriz.

A seguinte reacção é exemplificativa do processo de redução pelas nanopartículas de ferro:



Os produtos formados pela desalogenação dos PCBs são: átomos livres de cloro e moléculas bifenis.

A destruição de compostos orgânicos halogenados através de nanopartículas de ferro representa uma tecnologia promissora para a remediação ambiental, mas as suas propriedades físicas e químicas bem como a sua reactividade ainda não são inteiramente conhecidas.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos que se organizam em 2 partes: componente teórica, e componente prática.

A componente teórica inclui esta introdução (1.) e uma revisão da literatura (2.), onde se abordam vários temas: descrição dos PCBs e problemática associada

(2.1.), a utilização de nanopartículas de ferro na remediação ambiental (2.2.), métodos de extracção (2.3.), cromatografia gasosa (2.4.) e o enquadramento com o nosso caso de estudo (3.).

A componente prática, dividida nos restantes 3 capítulos engloba uma secção de materiais e métodos (4.), onde se relata a recolha de amostras, os métodos de extracção usados, análise cromatográfica, outra secção com resultados e discussão (5.) e por fim um capítulo com as conclusões (6.).

2. Revisão da Literatura

2.1. Bifenilos Policlorados (PCBs)

2.1.1. Uma Breve História

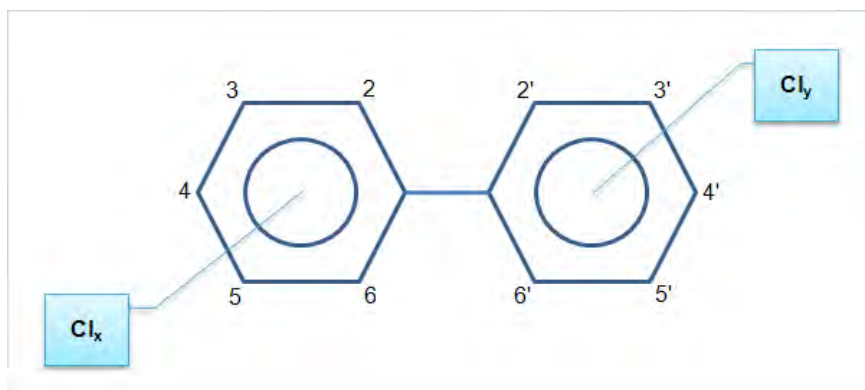
Em 1929, a Swann Chemical Company, adquirida pouco tempo depois pela Monsanto, desenvolveu os bifenilos policlorados (PCBs em nomenclatura inglesa), que eram bastante admirados por serem não inflamáveis e pela sua extraordinária estabilidade química. Foi na indústria de equipamentos eléctricos onde se verificou a sua grande utilidade, que adoptou os PCBs como um refrigerante não inflamável para uma nova geração de transformadores. Pela década de 60, a crescente família de PCBs da Monsanto era frequentemente usada como lubrificantes, fluidos hidráulicos, óleos, revestimentos impermeáveis e seladores líquidos. Provas dos efeitos tóxicos dos PCBs surgiram cedo, investigadores suecos que estudavam os efeitos biológicos dos DDT (diclorodifeniltricloroetano) começaram a encontrar concentrações significativas de PCBs no sangue, pêlo e tecido gorduroso de animais nos anos 60 [4].

O potencial cancerígeno dos PCBs e de outros compostos organoclorados aromáticos é reconhecido e também estão directamente relacionados a uma variedade de problemas reprodutivos, de desenvolvimento e do sistema imunológico. A sua grande afinidade química pela matéria orgânica, particularmente por tecidos gordos, é responsável pela sua dramática taxa de bioacumulação e pela sua grande dispersão pela cadeia alimentar marinha no hemisfério norte [4].

A crescente preocupação pelos efeitos nefastos destas substâncias deu lugar em Estocolmo, de 5 a 16 de Junho de 1972, à Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, onde se considerou a necessidade de estabelecer uma visão global e princípios comuns, que servissem de inspiração e orientação para guiar os povos do mundo na preservação e na melhoria do meio ambiente, de tal maneira que finalmente se começou a restringir o uso de diversos poluentes persistentes [h].

2.1.2. Caracterização e Utilização

PCBs (polychlorinated biphenyls) é o nome genérico dado à classe de compostos organoclorados (Figura 1) resultante da reacção do grupo bifenil com cloro anidro na presença de catalisador [31].



ado [27].

Como se pode observar pela Figura 1, existem muitas conjugações exequíveis para diferentes quantidades de átomos de cloro, sendo possível obter até 209 congénere deste composto. Apresenta-se de seguida uma tabela com alguns dos isómeros existentes (tabela 1) e terminologia associada (tabela 2).

ado de [i]

Descrição	CASRN	Número do Congénere	Nome IUPAC	Tipo
CP1_---_--_--	2051-60-7	1	2-Clorobifenil	congénere
CP0_---_--_--	2051-61-8	2	3-Clorobifenil	congénere
CP0_---_--_--	2974-92-7	12	3,4-Diclorobifenil	congénere
CP0_---_--_--	2974-90-5	13	3,4'-Diclorobifenil	congénere
CP1_---_--_--	15862-07-4	29	2,4,5-Triclorobifenil	congénere
CP1_---_--_--	38444-86-9	33	2,3',4'-Triclorobifenil	congénere
---_4CL_--_--	52663-59-9	41	2,2',3,4-Tetraclorobifenil	congénere
---_4CL_--_--	36559-22-5	42	2,2',3,4'-Tetraclorobifenil	congénere
CP1_4CL_PP_--	33025-41-1	60	2,3,4,4'-Tetraclorobifenil	congénere
CP1_4CL_--_2M	33284-53-6	61	2,3,4,5-Tetraclorobifenil	congénere
CP1_4CL_--_2M	41464-42-0	72	2,3',5,5'-Tetraclorobifenil	congénere
---_4CL_--_2M	74338-23-1	73	2,3',5',6-Tetraclorobifenil	congénere
---_4CL_--_--	68194-05-8	91	2,2',3,4',6-Pentaclorobifenil	congénere
---_4CL_--_2M	52663-61-3	92	2,2',3,5,5'-Pentaclorobifenil	congénere
---_4CL_--_--	60145-21-3	103	2,2',4,5',6-Pentaclorobifenil	congénere

Descrição	CASRN	Número do Congénere	Nome IUPAC	Tipo
---_4CL_--_--	56558-16-8	104	2,2',4,6,6'-Pentaclorobifenil	congénere
CP1_4CL_--_2M	76842-07-4	122	2,3,3',4',5'-Pentaclorobifenil	congénere
CP1_4CL_PP_2M	65510-44-3	123	2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenil	congénere
---_4CL_--_2M	52704-70-8	134	2,2',3,3',5,6-Hexaclorobifenil	congénere
---_4CL_--_2M	52744-13-5	135	2,2',3,3',5,6'-Hexaclorobifenil	congénere
---_4CL_PP_--	74472-48-3	184	2,2',3,4,4',6,6'-Heptaclorobifenil	congénere
---_4CL_--_2M	52712-05-7	185	2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenil	congénere
---_4CL_PP_2M	42740-50-1	196	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octaclorobifenil	congénere
---_4CL_PP_2M	33091-17-7	197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octaclorobifenil	congénere

Tabela 2 – Terminologia da tabela 1, adaptado de [i]

Descrição	
CP0/CP1	Congéneres 'co-planares' sem substituição de cloro (CP0) e com substituição de cloro numa única posição (CP1, mono-orto).
4CL	Congéneres com 4 ou mais substituições de cloro (independentemente da posição).
PP	Congéneres com ambas as posições <i>para</i> com cloro.
2M	Congéneres com 2 ou mais posições <i>meta</i> com substituição de cloro.
CASRN	
Chemical Abstracts Service (CAS) Registry Number.	
Número Congénere	
A numeração apresentada nesta tabela é idêntica à numeração de Ballschmiter ('BZ Numbers'). Deve-se ter em atenção que não existe qualquer tipo de discordância entre esta e a atribuída pelo CAS.	
Nome IUPAC	
Os nomes apresentados na tabela são os nomes atribuídos pela IUPAC. Ballschmiter actualmente é diferente do CAS em 10 congéneres.	
Tipo	
O tipo da entidade do PCB: Congénere, Mistura, Categoria.	

Os PCBs foram vendidos comercialmente sob várias denominações. Uma delas, a Aroclor, consiste numa formulação que engloba diferentes substâncias. Neste caso a identificação é feita por 4 dígitos a seguir ao nome. Os dois primeiros representam a estrutura central: 12 para bifenilos policlorados (PCBs), 54 para tetrafenilos policlorados (TCBs) e 44 ou 25 para misturas de PCB com TCB, contendo, respectivamente, 60% ou 75% de PCBs. Os dois últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Desta forma a mistura denominada por Aroclor 1242 contém bifenilos policlorados (12) com 42% de cloro em massa [31].

Ao contrário do que acontece com a maioria dos compostos orgânicos, os aromáticos tendem a ser muito estáveis. A molécula bifenil, precursora dos PCBs, é composta por dois destes anéis. Os hidrocarbonetos aromáticos podem tornar-se ainda mais estáveis quando um ou mais átomos de hidrogénio se encontram substituídos por halogéneos (flúor, cloro, bromo ou iodo). O cloro tem sido largamente usado desta forma, encontrando uma extensa variedade de aplicações na agricultura e na indústria [a].

Para além de altamente tóxicos e estáveis, os POPs caracterizam-se ainda pela capacidade de se acumularem nos tecidos biológicos. Sendo hidrofóbicos, em ambientes aquáticos só se encontram dissolvidos em seres vivos ou matéria orgânica, onde atingem concentrações muito maiores do que no meio envolvente [a].

De entre algumas das suas características físicas, destacam-se a resistência a altas temperaturas, serem maus condutores eléctricos e apresentarem uma elevada estabilidade química.

Estima-se que devido ao grande emprego de PCBs a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores, 15% para fluidos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas) entrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos eléctricos e electrónicos antigos, com diversas denominações [31].

2.2. Remediação Ambiental

Os compostos organoclorados, que estão presentes em muitos pesticidas e nos solventes utilizados pelas indústrias de produtos electrónicos e papelerias, são outros contaminantes que despertam a atenção dos pesquisadores por possuírem um alto nível de toxicidade [15]. Devido à elevada presença destes compostos poluentes em solos e águas subterrâneas, muitas pesquisas estão a focar os seus objectivos na procura de novos métodos de degradação.

Actualmente não existe nenhum método largamente aceite para a remediação de águas e solos contaminados com PCBs.

Processos Antigos de Tratamento de Compostos Clorados

- a) Enterrar os compostos clorados tóxicos, tanto em aterros, como em poços, foi um dos meios mais empregues nas décadas de 70 e 80. Contudo, essa não é uma solução definitiva para o problema, visto que se trata de um método de contenção pouco eficiente [10]. Isto porque quando os compostos tóxicos são dispostos em aterros, estes resíduos podem ser libertados continuamente em pequenas quantidades, por meio de lixiviação sendo essas quantidades suficientes para contaminar águas subterrâneas e solos.
- b) A incineração de solos contendo PCBs a temperaturas inferiores a 700 °C resulta na formação de compostos voláteis perigosos como dioxinas. Logo, temperaturas muito superiores são necessárias para decompor completamente os PCBs sem provocar a formação dos compostos intermediários perigosos [43].
- c) Extracção com solventes é também um método de tratamento muito utilizado na descontaminação de solos [5]. Este método, apesar da sua grande eficácia, não é capaz de destruir os poluentes, servindo meramente como ferramenta primária para concentrar os compostos tóxicos, antes de serem destruídos ou reciclados, por meio de outro método de tratamento.
- d) Lavagem de Solo (“Soil Flushing”) é uma técnica que pode ser aplicada *in-situ* e que consiste na extracção de contaminantes do solo por dissolução, suspensão em soluções aquosas ou através da reacção química com o líquido que passa através das camadas de solo contaminadas. O fluído é aplicado por meio de furos de injeção, galerias para promover a infiltração ou pulverizadores colocados à superfície, sendo os contaminantes arrastados pela água, a qual é posteriormente bombeada até a superfície, recorrendo-se a poços de extracção, e sujeita a tratamento. A lavagem do solo pode também ser realizada *ex-situ*, compreendendo neste caso as seguintes etapas: escavação, fragmentação, separação granulométrica, lavagem das diferentes fracções e decisão sobre o destino a dar aos resíduos finais.

Esta técnica permite a remoção de compostos orgânicos, inorgânicos, metais e substâncias radioactivas, podendo a sua eficiência ser aumentada recorrendo ao uso de aditivos (p.ex: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). A lama resultante deste processo pode ser disposta num aterro ou, dependendo do contaminante, ser submetida a um tratamento específico, como por exemplo: extracção por solventes, solidificação ou vitrificação. Esta técnica é muitas vezes considerada como um pré-tratamento para redução da quantidade de material (solo contaminado) a ser processada por outras tecnologias de descontaminação [j].

Processos Modernos de Tratamento de Compostos Clorados

As evidências de que os incineradores e sistemas de combustão causam impactos na saúde pública e no meio ambiente são claras [29]. Este facto, com a necessidade de monitorização das emissões gasosas e resíduos sólidos, têm impulsionado o desenvolvimento de novos processos para o tratamento de compostos clorados tóxicos.

- a) Vitrificação é um processo que converte o solo contaminado num produto em estado vítreo e, portanto, estável. Esta técnica pode ser aplicada *in-situ* ou *ex-situ*. A vitrificação *in-situ* consiste na inserção de eléctrodos de grafite no solo a tratar, criando-se uma corrente eléctrica de intensidade elevada cujo calor libertado provoca a fusão da matriz do solo. Esta técnica exige um elevado grau de treino e conhecimentos por parte dos técnicos envolvidos. À medida que a zona vitrificada vai crescendo, vai incorporando os contaminantes inorgânicos. Os componentes orgânicos migram até à zona de vitrificação onde são queimados na presença de oxigénio, o que requer a existência de uma área de tratamento para os gases antes de estes serem libertados para a atmosfera. A vitrificação *ex-situ* baseia-se num tratamento similar, com a diferença de que o solo é escavado e introduzido num sistema de vitrificação que funciona de modo idêntico ao processo descrito, estando esta técnica ainda numa fase de desenvolvimento à escala piloto [j].
- b) A desalogenação, é uma técnica química que tem por base, tal como o nome indica, a perda dos átomos de halogéneo (i.e., átomos de cloro, flúor, bromo e iodo) de moléculas orgânicas halogenadas, convertendo compostos tóxicos em substâncias com menor toxicidade que são por vezes solúveis em água, facilitando assim a sua separação do solo. Foram identificados vários agentes que podem ser usados na desalogenação de compostos como os PCBs, dioxinas e furanos, entre os quais se encontram os hidróxidos de sódio e potássio e o polietilenoglicol. Os compostos halogenados podem ser igualmente tratados num reactor aquecido usando bicarbonato de sódio como agente de desalogenação [j].

- c) A biodegradação aeróbia e anaeróbia de PCBs em solos com vários tipos de microorganismos tem sido investigada por laboratórios com resultados bastante promissores, mas as reacções demoram meses e dependem da capacidade dos microorganismos sobreviverem em meios que contêm os compostos orgânicos clorados [3,28].
- d) Solidificação/Estabilização consiste na mistura de materiais (p.ex: cimento, argamassa) com sólidos, semi-sólidos e lamas para imobilização dos contaminantes. A solidificação produz blocos com uma grande estabilidade e integridade física, através da adição de agentes estabilizadores (p.ex., cinzas e escórias das fornalhas), de modo a limitarem a mobilidade e solubilidade dos constituintes dos resíduos. Existem algumas variantes desta técnica, como sejam: solidificação com base de cimento (adição directa do cimento ao solo), solidificação com base de silicato (em que material como cinzas é adicionado ao cimento e aos agentes estabilizadores para serem posteriormente misturados com o solo), e micro-encapsulamento. Os processos baseados no uso de cimento e silicato têm tido mais sucesso no tratamento de resíduos perigosos que os baseados em termoplásticos e polímeros orgânicos. No tratamento *in-situ*, os agentes estabilizadores são inseridos no solo através de máquinas injectoras [j].

Tabela 3 - Resumo das técnicas mais antigas de tratamento de solos

		Antigos Métodos de Tratamento			
		Aterro	Incineração	Extracção com solventes	Lavagem de solos
Vantagens	Capacidade comprovada de reduzir concentrações elevadas		x	x	
	Destruição de PCBs		x		
	Implementação <i>in situ</i>				
	Concentração de PCBs, reduzindo custos de tratamento	x		x	x
	Eficaz em solos e sedimentos com diferentes características		x		
	Eficaz com co-contaminantes inorgânicos				x
Desvantagens	Tratamento afectado pela elevada humidade	x	x		
	Destruição de PCBs é feita por outra tecnologia	x		x	
	Produz resíduos que necessitam de tratamento ou eliminação	x	x	x	
	Opinião pública negativa	x	x		
	Efluentes gasosos necessitam de tratamento		x		
	Potencialmente afectados por temperaturas ambientais extremas	x			
	Necessidade de monitorização a longo prazo	x			
	Dificuldade em avaliar a eficácia do tratamento				
	Grande necessidade energética		x		

Tabela 4 - Resumos das técnicas mais modernas de tratamento de solos

		Novos Métodos de Tratamento			
		Vitrificação	Desalogenação Química	Bio-degradação	Solidificação/Estabilização
Vantagens	Capacidade comprovada de reduzir concentrações elevadas				
	Destruição de PCBs	x	x	x	x
	Implementação <i>in situ</i>	x		x	x
	Concentração de PCBs, reduzindo custos de tratamento				
	Eficaz em solos e sedimentos com diferentes características				
	Eficaz com co-contaminantes inorgânicos	x			x
Desvantagens	Tratamento afectado pela elevada humidade	x	x		x
	Destruição de PCBs é feita por outra tecnologia				
	Produz resíduos que necessitam de tratamento ou eliminação	x	x		
	Opinião pública negativa				
	Efluentes necessitam de tratamento	x			
	Potencialmente afectados por temperaturas ambientais extremas	x		x	
	Necessidade de monitorização			x	
	Dificuldade em avaliar a eficácia do tratamento	x		x	
	Grande necessidade energética				

Com o objectivo de desenvolver métodos de tratamento mais eficazes, alguns investigadores direccionaram a sua atenção para o facto de que os materiais metálicos podem ter o seu processo de corrosão acelerado devido à presença de compostos orgânicos em meio aquoso, levando desta forma à degradação destes compostos [16]. Assim, quando os metais se oxidam em presença de contaminantes organoclorados, essas moléculas orgânicas são degradadas em compostos de carbono menos tóxicos [27].

É neste cenário que o uso de partículas de ferro surge como uma técnica alternativa para remediar águas e solos contaminados. Existem casos estudados [6,7,11,16,17,20,41,43], na literatura especializada, sobre o uso deste metal na degradação de vários contaminantes que foram realizados com sucesso. Contudo, são ainda necessários estudos mais detalhados sobre os factores que influenciam a reactividade das partículas de ferro e parâmetros que possam acelerar o processo de degradação.

A destruição de compostos orgânicos poluentes, presentes em solos, representa uma recente inovação tecnológica na remediação ambiental, relacionada ao poder do ferro metálico de valência zero [16,41,43]. Vários laboratórios de pesquisas no mundo têm demonstrado, no decorrer dos últimos anos, que partículas de ferro podem degradar muitos compostos orgânicos, como: clorados alifáticos, clorados aromáticos e policlorados de benzeno (PCBs).

A utilização do ferro metálico (Fe^0) no tratamento *in-situ* de locais contaminados por solventes clorados foi proposta inicialmente por Gillham e O'Hannesin (1994). Estes autores observaram que os hidrocarbonetos halogenados são instáveis na presença de alguns materiais metálicos e que a degradação constatada se dá devido à desalogenação [42].

As partículas de tamanhos nanométricos, que possuem diâmetros da ordem de 1 a 100 nm são caracterizadas pela elevada área superficial, em relação ao volume e à alta energia existente nesta superfície [43]. Portanto, essas nanopartículas metálicas representam uma solução para tratamentos *ex-situ*, de efluentes industriais contaminados com poluentes que apresentem um grau de toxidade elevado, como os anteriormente citados.

As nanopartículas de ferro são uma tecnologia inovadora para o tratamento de solos contaminados com PCBs, através da sua desalogenação dando origem a moléculas bifenis e átomos de cloro livres.

2.3. Métodos de Extração

2.3.1. Extração Soxhlet

Os métodos de extração líquido-sólido podem ser divididos em processos nos quais é requerido aquecimento (Soxhlet/Soxtec) e aqueles em que não é fornecido aquecimento, mas é utilizada alguma forma de agitação [13].

A extração por Soxhlet é um dos métodos mais tradicionais para remoção de analitos de matrizes ambientais, tendo sido introduzido na metade do século 19 por “Baron von Soxhlet” [13].

Este método tem sido empregue para a extração de diferentes poluentes ambientais como hidrocarbonetos (HCs), pesticidas organoclorados (OCs) [23,24,25,39,30], bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas e furanos, triazinas [47] e alquil fosfatos de solos, sedimentos e matrizes de amostras de esgoto [36].

As amostras sólidas são colocadas num cartucho poroso no tubo interior do equipamento (câmara de Soxhlet). A câmara é conectada a um balão de volume adequado contendo o solvente de extração apropriado e um condensador em contracorrente. O solvente é aquecido, evapora-se e sobe pelo braço da câmara, condensando-se e gotejando sobre o cartucho com a amostra sólida. O tubo possui um pequeno braço retorcido (sifão), que retorna ao balão. Ao encher o recipiente até a altura da dobra do sifão, o solvente condensado, contendo os analitos extraídos da amostra, volta ao balão através do sifão. O solvente evapora-se novamente, deixando as substâncias dissolvidas no balão, assim, os componentes que estavam na matriz sólida passam para a solução. Repetindo-se o ciclo até ao final da extração.

Normalmente os analitos extraídos devem possuir maior ponto de ebulição que o solvente, assim os analitos são concentrados no balão, enquanto o solvente puro irá recircular. Desta forma, assegura-se que somente o solvente puro será utilizado para extrair os analitos da amostra no cartucho. A desvantagem deste modelo é que o solvente orgânico está abaixo do seu ponto de ebulição quando passa através da amostra contida no cartucho [13], o que não é necessariamente um problema, pois a extração Soxhlet é normalmente realizada por períodos muito longos de 6, 12, 18 ou 24 horas [41].

Na extração por Soxhlet, apenas uma amostra pode ser extraída por aparelho, no entanto é possível operar com vários aparelhos ao mesmo tempo, podendo ser realizadas várias amostras simultaneamente utilizando-se o equipamento da figura seguinte.



Figura 2 - Equipamento Soxhlet para extracção de várias amostras simultaneamente.

2.3.2. Extracção Ultrasónica

Ondas sonoras são vibrações mecânicas num sólido, líquido ou gás e são intrinsecamente diferentes de ondas electromagnéticas. O ultrasom tem uma frequência maior que a faixa de audição dos seres humanos (1016 kHz). A menor frequência de ultra-som é normalmente de 20 kHz. O ponto final da faixa de frequência é limitado apenas pela habilidade de gerar sinais; a frequência na faixa de giga hertz (GHz) tem sido usada em algumas aplicações [26,33].

Enquanto as ondas de rádio, as luzes infravermelho, visível e ultravioleta, raios X e gama podem passar pelo vácuo, as ondas sonoras precisam de um meio, pois envolvem ciclos de expansão e compressão viajando através do meio. A expansão afasta as moléculas enquanto a compressão aproxima. Num líquido, o ciclo de expansão produz pressão negativa. Se o ultra-som for bastante intenso, o ciclo de expansão pode criar bolhas ou cavidades no líquido [26,33].

As transformações observadas num meio sob ultrasons não são provenientes de interacções directas entre o campo ultra-sónico e as unidades de partícula (moléculas, iões ou átomos) do meio, mas sim, como consequência da grande quantidade de energia gerada pelo fenómeno da cavitação [38], que é definido como o fenómeno de formação, crescimento e subsequente colapso de micro bolhas no centro de um líquido.

A importância da cavitação não está em como são formadas as bolhas e sim o que acontece quando elas colapsam. Em certo momento, as bolhas não absorvem mais energia do ultra-som, então implodem. A rápida compressão adiabática de gases e vapores dentro das bolhas ou cavidades produz altas temperaturas e pressões. Suslick et al., (1999) estimaram a temperatura destes pontos quentes em cerca de 5.000 K e pressões na ordem das 1.000 atm. O tamanho das bolhas é pequeno com relação ao volume total do líquido, então o aquecimento que produzem é rapidamente dissipado sem nenhuma mudança apreciável nas condições ambientais.

Quando a cavitação ocorre num líquido próximo de uma superfície sólida, a dinâmica do colapso é diferente em comparação com líquidos puros onde a cavidade mantém o seu formato esférico durante a implosão. Enquanto próximo à fronteira sólida, o colapso da cavidade é assimétrico e produz micro jactos de líquido de alta velocidade ($v > 100\text{m/s}$) responsáveis pela limpeza e/ou renovação da superfície sólida, assim como também pela extracção de elementos da matriz sólida [26].

Na química analítica, o uso do ultrasom vem progredindo e ganhando confiança não só nas etapas de limpeza, como também no pré-tratamento de amostras, quando a energia ultrasónica é utilizada acelerando uma etapa de extracção.

Existem dois tipos de dispositivo para aplicação ultrasónica: a sonda (Figura 3) e o banho (Figura 4). Apesar do banho ultrasónico ser o mais usado [32], ele apresenta duas desvantagens que diminuem substancialmente a reprodutibilidade experimental:

- Falta de uniformidade na distribuição da energia do ultrasom (apenas uma pequena parcela do volume total de líquido na vizinhança imediata da fonte do ultrasom experimenta cavitação).
- Declínio da potência com o tempo.

As sondas ultrasónicas têm vantagem sobre o banho tendo em vista que sua energia é mais focalizada na região da amostra (local), fornecendo cavitação mais eficiente do líquido, conseqüentemente melhor extracção [26,33].

Embora poucas aplicações tenham sido relatadas, esta técnica apresenta um grande número de vantagens como: menores volumes de solvente requeridos, redução no tempo necessário para completa remoção dos compostos de interesse e a possibilidade do desenvolvimento de métodos automatizados [33].



Figura 3 – Sonda ultrasónica



Figura 4 – Banho de ultrasons

2.4. Cromatografia Gasosa

A Cromatografia é um método físico de separação dos componentes de uma mistura, que resultam na separação dos compostos como resultado do particionamento entre as duas fases em contacto: uma fase estacionária e a outra que move-se através dela (fase móvel). Devido a fase móvel ser um gás, o método é denominado Cromatografia em Fase Gasosa sendo que, neste caso, a fase estacionária poderá ser tanto um sólido quanto um líquido disperso sobre um suporte inerte [18].

A amostra é introduzida na coluna através de um injector, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade pela fase estacionária for maior, ficará mais tempo retido do que aquele cuja interacção com a fase estacionária é menor. Conectando-se um detector à saída da coluna, a ordem de eluição e a eficiência da separação são constatadas através do cromatograma registado [19].

Actualmente, a cromatografia a gás é a técnica instrumental mais utilizada para a separação e determinação de agrotóxicos. A sua popularidade pode ser atribuída a tempos rápidos de análise, alta selectividade e resolução, boa exactidão e precisão, grande faixa dinâmica e alta sensibilidade. [35].

As características fundamentais de um sistema de GC são: retenção / selectividade, eficiência e resolução [18].

Na GC, o tempo de retenção (t_r) é definido como o tempo que passa entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Porém, mesmo que a substância não interagisse de forma alguma com a FE, o seu tempo de retenção não seria nulo, pois passaria algum tempo entre a sua injeção e a sua passagem pelo detector. Este tempo corresponde ao tempo que o gás de arraste demora a percorrer a coluna, e é denominado tempo de retenção do composto não retido (ou tempo morto), t_m . O parâmetro que reflecte as características físico-químicas de retenção de um determinado composto é o tempo de retenção descontado do tempo morto, chamado de tempo de retenção ajustado, t'_r .

O gás de arraste tem como função levar os constituintes da amostra do ponto de injeção até o detector, passando pela coluna onde a separação irá ocorrer.

Idealmente, deve apresentar as seguintes características: não interagir com a fase estacionária nem com os componentes da amostra, ser de baixo custo, ser adequado ao detector em uso, mas do ponto de vista prático, este conjunto de condições não é fácil de ser encontrado. O gás de arraste é usualmente escolhido a partir da sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais

utilizados são o H_2 , He e N_2 e a vazão do gás de arraste deve ser controlada, permanecendo constante durante a análise.

A obtenção de sinais reproduzíveis em cromatografia a gás é altamente dependente da forma de introduzir-se a amostra na coluna (injecção). Idealmente, a amostra deveria ser injectada instantaneamente, o que não tem sido possível até o momento com nenhum dos métodos de injecção conhecidos (seringas, válvulas, injectores automáticos, etc.). A escolha apropriada das condições de injecção (tais como volume da amostra, temperatura do injector e tipo de injecção) depende do estado físico da amostra.

Amostras sólidas podem ser dissolvidas num solvente adequado. O injector deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Mas, se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra.

A coluna é a parte mais importante do sistema cromatográfico, uma vez que é onde a separação irá ocorrer. A escolha da coluna apropriada para uma dada separação determina a eficiência de separação e quantificação que podem ser alcançadas com o sistema GC. Entre os diferentes parâmetros a serem considerados para a escolha da coluna, dois devem ser destacados: a fase estacionária (o suporte e a natureza da fase líquida) e as características do material onde será acondicionada (comprimento, diâmetro, etc.). As dimensões ideais de uma coluna devem ser determinadas pelo propósito da experiência e a eficiência desejada na separação [22].

As colunas cromatográficas podem ser classificadas em três formas: convencionais ou clássicas (diâmetros internos acima de 2mm), semicapilares (diâmetros internos entre 1 a 0,5 mm) e capilares (diâmetros internos menores que 0,5 mm).

Até o presente momento, a cromatografia a gás capilar é ainda o método mais frequentemente usado para a separação e quantificação de contaminantes orgânicos halogenados, como PCDDs, PCDFs, PCBs e OCs, em amostras ambientais [35].

A selecção da fase estacionária do GC depende da natureza do tóxico a ser separado. Para os OCs, fases estacionárias não-polares, como as DB-1 (metil silicone) ou DB-5 (5% fenilmetilsilicone), são usualmente utilizadas com detecção GC/ECD e GC/MS [35].

A função do detector num sistema cromatográfico é acusar a presença e medir a quantidade de cada componente no efluente da coluna [22].

Uma diversidade de detectores é utilizada na cromatografia a gás. Alguns detectores são universais em resposta, enquanto outros são selectivos ou específicos, respondendo apenas a uma classe de compostos.

Detectores selectivos são geralmente os mais usados na análise de resíduos de pesticidas. Entre estes detectores está o amplamente utilizado detector por captura de electrões (ECD). O ECD apresenta alta sensibilidade (da ordem de ppb), principalmente para compostos halogenados. Entretanto, o ECD não é verdadeiramente um detector específico de elemento, pois responde a vários outros compostos como S, NO₂ e C=O conjugado [19].

O ECD opera pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioactiva, separando os electrões de baixa velocidade. Esta ionização resulta numa corrente de “background” (linha de base). Quando os compostos halogenados passam pelo detector, uma certa quantidade de electrões livres é capturada, resultando num decréscimo da corrente. Este decréscimo é indicado como um sinal transiente (pico) no registador. A fonte de radiação utilizada, ⁶³Ni, oferece várias vantagens, devido às suas altas temperaturas de operação com menores problemas de contaminação [19].

De entre as diversas características desejáveis de um bom detector, as principais são: sensibilidade elevada, baixo nível de ruído, resposta eficiente, ampla faixa de linearidade, menor quantidade mínima detectável possível [22].

Existem vários equipamentos de aquisição e controle de dados. Os integradores electrónicos, além de representarem o cromatograma, permitem ainda o registo dos tempos de retenção, altura e área dos picos. Actualmente, os integradores foram substituídos por computadores, que com um “software” e operação adequada, pode fornecer resultados mais confiáveis que este último.

3. Enquadramento da Barrinha de Esmoriz

3.1.1. Localização e Descrição Geral

A Barrinha de Esmoriz é uma lagoa costeira, partilhada pelos concelhos de Ovar (a Sul) e Espinho (a Norte), com cerca de 1500 m de comprimento, na direcção N-S, e 700 m de largura, na direcção W-E, encontrando-se o seu limite Oeste a Cerca de 400 m do mar.

A separação entre o mar e a Barrinha é estabelecida por um cordão dunar, muito degradado pelo pisoteio, e pela faixa de praia, sujeita a grande pressão e utilização. A Ligação com o mar é estabelecida esporadicamente por um canal com 50 a 80 m de largura e cerca de 600 m de comprimento, que migra preferencialmente para Sul. Por acção do transporte sólido litoral, a embocadura fecha periodicamente sendo a comunicação com o mar restabelecida através de dragagens periódicas.

A Barrinha constitui uma área que se encontra sob jurisdição das Direcções Regionais do Ambiente e Ordenamento do Território do Norte e Centro e sob a jurisdição do INAG, sendo ainda abrangida pelos Planos de Ordenamento da Orla Costeira (POOC) de Caminha – Espinho e de Ovar – Marinha Grande, aprovados respectivamente pelas Resoluções do Conselho de Ministros nº 25/99, de 7 de Abril, e nº142/2000, de 20 de Outubro [14].

A zona da envolvente imediata da Barrinha de Esmoriz está ocupada, essencialmente, por densos caniçais e juncais. A Oeste, o cordão dunar, já pouco perceptível e muito degradado, encontra-se deficientemente revestido de vegetação. A Norte, até à povoação de Paramos, estende-se uma área arenosa dunar, recoberta de matos e vegetação rasteira degradada onde se localiza a ETAR de Espinho. Mais para Este situa-se a pista de aviação do Aeródromo da Costa Verde e respectivas instalações de apoio e aquartelamento militar (Regimento de Engenharia de Espinho).

Imediatamente a Sul da Lagoa existe algum arvoredor, essencialmente constituído por pinheiros e eucaliptos, bem como uma mancha de acácias (espécie infestante). Mais a Sul verifica-se a existência de uma área habitacional, implantada numa zona anteriormente ocupada por pinhal que se estende até à praia de Esmoriz. Nesta área encontram-se implantados um campo de futebol e um pavilhão gimnodesportivo.

A Este da lagoa, no espaço compreendido entre a área de caniçal e o troço de ferrovia da linha do Norte, desenvolve-se uma área edificada com algumas actividades associadas, tais como oficinas de reparação automóvel.

3.1.2. Enquadramento na Rede Hidrográfica

3.1.2.1. Caracterização Geral da Bacia Hidrográfica

A bacia hidrográfica da Barrinha possui uma superfície de 78 km² e abrange parte dos concelhos de Ovar, Espinho e Santa Maria da Feira. Esta bacia, que apresenta uma altitude média de 115 m, desenvolve-se entre as dunas do litoral, com cotas relativamente baixas, em geral inferiores a 10 m, e para cerca de 10 km para o interior, onde atinge cotas entre 200 e 300 m [40].

A rede hidrográfica é dominada pela Ribeira de Paramos, que desagua na extremidade Norte da Barrinha, e pela Vala de Maceda, que desagua na extremidade Sul. Estas linhas de água têm uma orientação dominante E-W e apresentam problemas de qualidade associados a descargas de efluentes domésticos (em especial na Vala de Maceda) e industriais (mais relevantes na Ribeira de Paramos).

A bacia hidrográfica da Barrinha apresenta áreas urbanas intercaladas por zonas florestadas, onde predomina o pinheiro bravo, frequentemente associado a manchas de eucalipto, e zonas agrícolas localizadas sobretudo nas proximidades dos principais cursos de água (Vala da Maceda, Ribeira de Paramos e afluente).

3.1.2.2. Principais Fontes Poluentes na Bacia Hidrográfica

As fontes poluentes presentes na bacia hidrográfica da Barrinha referem-se à descarga não controlada de águas residuais domésticas e industriais e a situações de poluição difusa com origem nas actividades agrícola e agropecuária.

A população residente na bacia hidrográfica da Barrinha, pertencente aos municípios de Espinho (freguesias de Anta, Espinho, Guetim, Paramos e Silvalde), Ovar (freguesias de Esmoriz e Cortegaça) e Santa Maria da Feira (freguesias de Lourosa, Mozelos, Nogueira da Regedoura, Paços de Brandão, Rio Meão, Santa Maria de Lamas, São João de Ver e São Paio de Oleiros), que actualmente é servida por sistemas de drenagem e de recolha e tratamento de águas residuais, é de cerca de 51.100 habitantes [40].

Parte dos efluentes domésticos produzidos nas freguesias de Espinho, integradas na bacia hidrográfica da Barrinha, são descarregadas na ETAR de Espinho, em funcionamento desde 1998, a que se encontra associado um exutor submarino para a descarga do efluente tratado (com 2 km de comprimento).

No caso das freguesias pertencentes ao município de Ovar, os efluentes abrangidos pelo sistema de drenagem são conduzidos à ETAR de Esmoriz/Cortegaça, em funcionamento desde 1989, que possui tratamento secundário, sendo em seguida o efluente descarregado na Vala de Maceda.

Os efluentes produzidos nas freguesias do concelho de Santa Maria da Feira, na sua maior parte de origem industrial, são conduzidos à barrinha de Esmoriz sob a forma de poluição directa ou difusa, sem tratamento.

O sector industrial predominante é o da cortiça. Outros sectores de actividade representados incluem a indústria de calçado, a indústria de papel e de cartão, a indústria da madeira e do mobiliário, a indústria de transformação de metais, a indústria de produtos químicos (como abrasivos, detergentes, tintas e vernizes) e a indústria de corte e de transformação de pedra. Existe ainda uma unidade de fabricação de produtos alimentares à base de carne, salientando-se ainda, dentro das instalações prestadoras de serviços, a existência de várias estações de serviço e de reparação automóvel [34,40].

A grande maioria das referidas instalações são de pequena ou média dimensão, encontrando-se disseminadas no tecido urbano e utilizando as redes de drenagem de águas residuais urbanas (quando existentes), para descarga dos seus efluentes.

No que respeita ao tipo de instalações mencionadas, as operações desenvolvidas e as características das águas residuais produzidas podem ser, genericamente, descritas da seguinte forma [40]:

- No sector da cortiça, os efluentes líquidos produzidos resultam fundamentalmente das operações de cozedura e de lavagem. Na cozedura ou escalda, as águas residuais apresentam valores tipicamente baixos de pH e tipicamente altos de SST, CQO e CBO₅. Os taninos são compostos fenólicos que assumem igualmente valores significativos nas águas residuais do sector corticeiro. Os efluentes resultam da lavagem e desinfecção das rolhas e discos de cortiça, operações levadas a cabo com soluções de cloro, ácido oxálico, hipoclorito de hidrogénio, ácido nítrico ou peróxido de hidrogénio, alternadas com água. Verifica-se, ao nível do sector, que é frequente a mistura das águas de cozedura e lavagem com o efluente doméstico antes da descarga, na maior parte dos casos efectuada directamente em riachos e valas sem qualquer tipo de tratamento.
- A indústria de fabricação da pasta e do papel, por seu lado, apresenta-se como grande utilizadora de água e produtora de águas residuais. As operações de triagem, limpeza e branqueamento de pasta dão as mais

críticas do ponto de vista da produção de efluentes, contendo normalmente significativos teores de SST, CBO_5 , compostos clorados (como dioxinas alcoóis, fenóis, metanol, acetona, clorofórmio), cloreto de metileno e dissulfito de carbono.

- No caso da indústria de transformação de madeira, e no sub-setor da preservação e impregnação, os efluentes produzidos apresentam elevados teores de CBO_5 e CQO, para além de poderem apresentar teores significativos de creosato, de sais metálicos de crómio, cobre, arsénio e boro, e ainda de substâncias perigosas como etilbenzeno, amoníaco, antraceno, arsénio, compostos orgânicos de silício, crómio e diclorometano. No subsector da fabricação de painéis de madeira, é às operações de lavagem de estilha e de cozimento que é atribuída à grande produção de águas residuais contendo elevados teores de SST. As operações de acabamento, que incluem operações de aplicação de velatura, verniz, tinta e laca, são responsáveis pela produção de efluentes na cabine de pintura, no caso da existência de sistemas de cortina de água.
- No sector de transformação de metais, destacam-se as operações de tratamento, revestimento e desengorduramento como produtoras de águas residuais com elevada toxicidade, apresentando baixo ou elevado pH (consoante se utilizam ácidos ou bases fortes) e teores significativos de bases, cianetos, amoníaco, antimónio, bário, boro, cádmio, chumbo, cianetos, cobre, sílica, crómio e níquel. Os produtos utilizados nas operações de desengorduramento, por seu lado, originam descargas de efluentes com substâncias perigosas como benzeno, percloroetileno, tricloroetileno, para além de 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano e 2-cloroetanol.
- No caso da fabricação de produtos químicos e, especificamente, de tintas, vernizes e produtos similares, são produzidos pequenos volumes de águas residuais, devendo-se a sua ocorrência fundamentalmente a derrames acidentais e à lavagem de instalações e de equipamentos. No caso das produções de tintas e vernizes de base solvente, são descarregados efluentes com maior toxicidade do que no caso da fabricação de produtos aquosos, podendo estes apresentar concentrações detectáveis de PCBs, benzeno, metais pesados (como cádmio, chumbo, crómio, prata e níquel), acetato de trifeniéstano, tolueno, tricloroetileno, xilenos, entre outros compostos.
- A transformação e corte de produtos de pedra envolve o corte e acabamento de rochas como granito, mármore ardósia e calcário.

Nestas operações as máquinas de corte são arrefecidas com correntes de água, sendo consequentemente produzidas águas residuais com elevados teores de SST, vulgarmente designadas por lamas.

- Nas instalações de fabricação de produtos à base de carne, a composição dos efluentes varia muito com os métodos utilizados na fase de corte, com os produtos produzidos e com a eficiência verificada na recuperação de resíduos. No entanto, e de uma forma geral, as águas residuais produzidas contêm teores muito elevados de matérias gordas biodegradáveis e de gorduras.
- Relativamente às operações levadas a cabo nas estações de serviço e de reparação, refira-se que as águas de lavagem de instalações e, sobretudo, de pavimentos, arrastam óleos, produtos lubrificantes e aditivos, solventes e detergentes possuindo, consequentemente, teores significativos em cloronaftaleno, benzeno, amoníaco e metais pesados como berílio, níquel, chumbo, estanho, cobalto, cobre e molibdénio.

4. Materiais e Métodos

4.1. Recolha de Amostras

Foi realizada uma saída de campo para a recolha de amostras de solo da área de estudo da Barrinha de Esmoriz. No mês de Agosto de 2009 foram realizadas amostragens em dois pontos: Ponto 1 ($40^{\circ} 57' 57,897''$, $-08^{\circ} 38' 12,518''$) (figura 6) e Ponto 2 ($40^{\circ} 58' 04,181''$, $-08^{\circ} 38' 35,659''$) (figura 7).

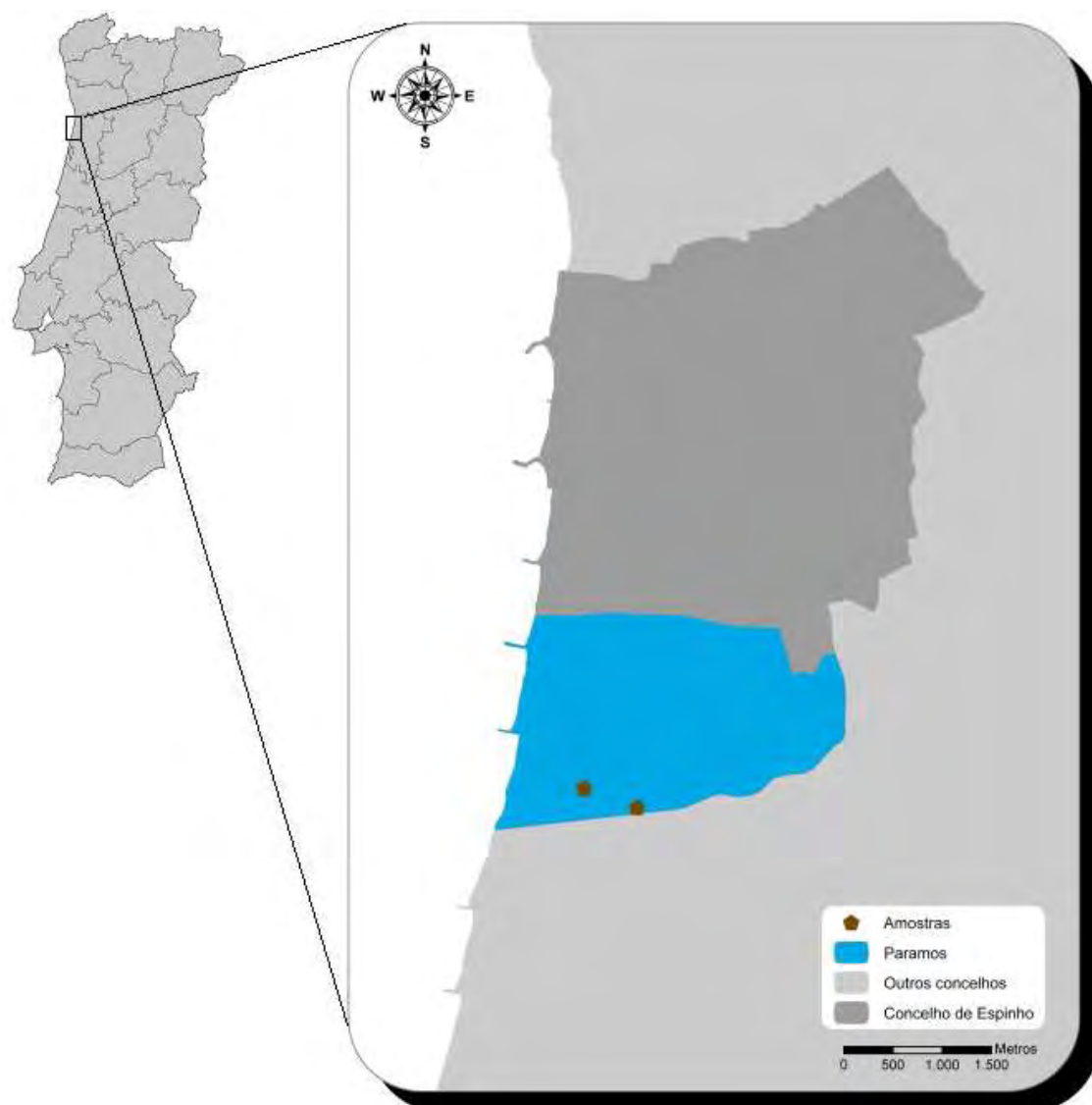


Figura 5 - Locais da recolha de amostras

As amostras foram recolhidas utilizando um trado a uma profundidade de 20-30 cm.



Figura 6 - Primeiro ponto de recolha



Figura 7 - Segundo ponto de recolha

Os solos foram acondicionados em sacos de polietileno, devidamente rotulados, transportados para o laboratório e refrigerados até o momento da análise.

Adoptando o procedimento da US-EPA [a], todas as amostras do solo foram secas à temperatura ambiente por 48 horas numa bandeja de alumínio. Após secagem, fragmentos de folhas, galhos e rocha foram retirados e, em seguida, as amostras foram homogeneizadas e posteriormente crivadas em peneiras com uma malha de 2 mm.

Foi determinado o teor de humidade presente na amostra de solo após esta ter sido submetida à 105 – 110°C em estufa por 24 horas , como indica o diagrama seguinte:

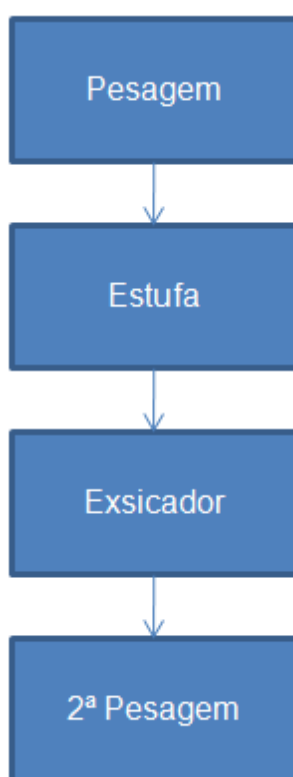


Figura 8 – Determinação do teor de Humidade

- 1 - Pesar 5 a 10 g de amostra para um cadinho previamente pesado.
- 2 - Colocar o cadinho numa estufa a 105°C de um dia para o outro.
- 3 - Retirar a amostra da estufa e deixar que arrefeça num exsiccador.
- 4 - Pesar novamente o cadinho com a amostra e calcular teor de humidade da seguinte forma:

$$\frac{P1 - P2}{P1} \times 100$$

Em que P1 será o peso da amostra e P2 o peso da amostra seca.

4.2. Métodos de Extração

4.2.1. Extração Soxhlet

A extração Soxhlet das amostras de solos foi adaptada a partir do procedimento da US-EPA método 3540 C [a] como descrito no diagrama seguinte:

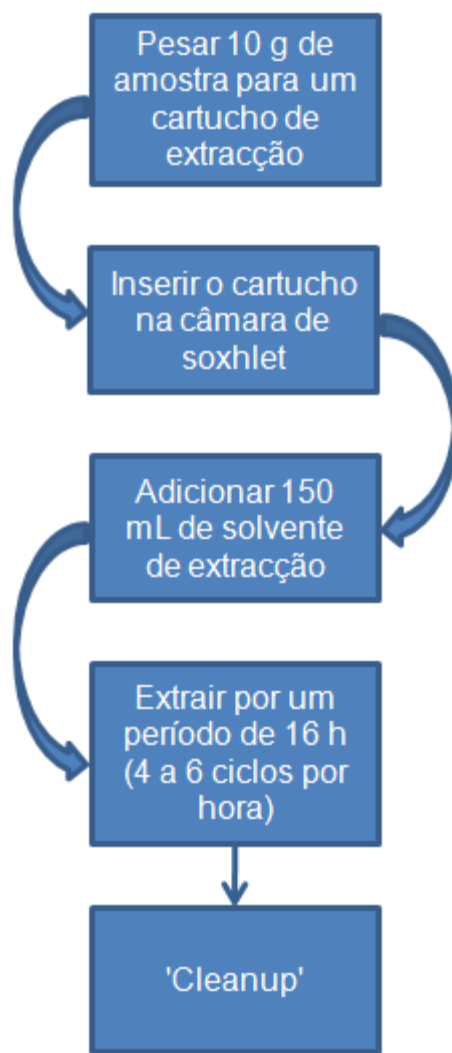


Figura 9 – Protocolo experimental para a Extração Soxhlet

1. Colocar 10 g de amostra sólida no cartucho de extração;
2. Introduzir o cartucho na câmara de Soxhlet com auxílio de uma pinça e adicionar 150 mL de solvente de extração (hexano) num balão de 250 mL com cinco ou seis peças de vidro. Acoplar o balão e extrair por 16 horas (4 a 6 ciclos por hora);
3. Permitir que a mistura arrefeça após a extração estar completa;

4. Concentrar o extracto no evaporador rotativo a 30° C em vácuo até aproximadamente 10 mL;
5. 'Cleanup';
7. Concentrar novamente o extracto num evaporador rotativo a 30°C em vácuo até cerca de 1 mL, deixar secar em corrente fina de azoto e trocar o solvente para isooctano.

4.2.2. Extracção Ultrasónica

O equipamento utilizado para a extracção foi o Ultrasons Retsch ur1, que apresenta uma potência máxima de 220 watts (figura 8).



O procedimento da US-EPA método 3550 C [a] foi adaptado para a extracção das amostras de solos, sendo descrito no diagrama seguinte:

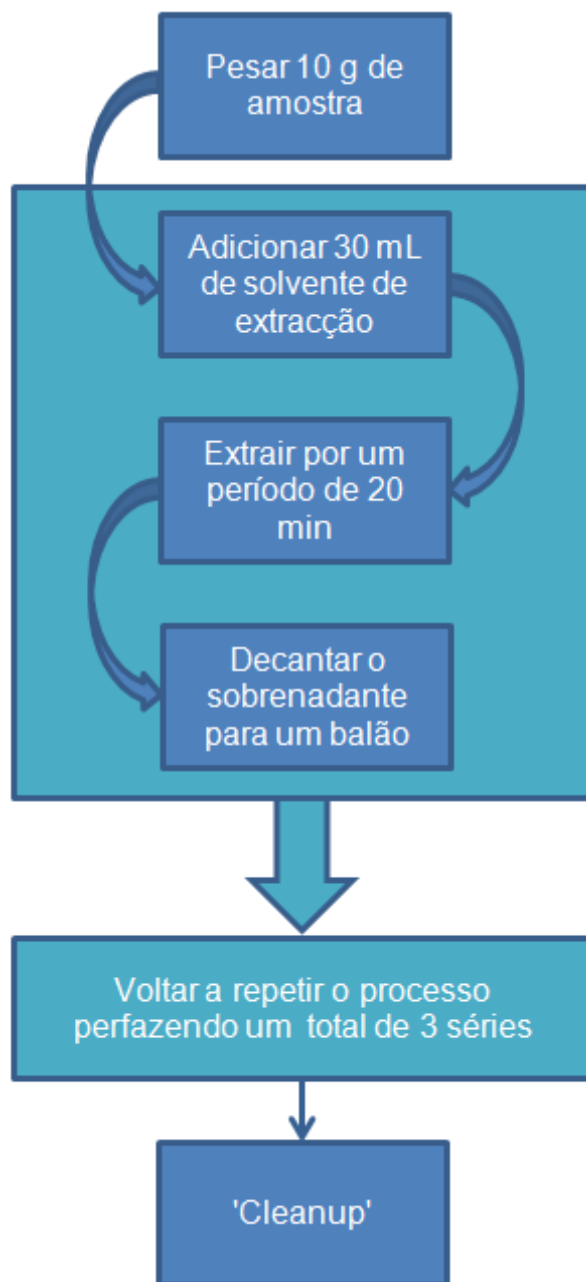


Figura 11 – Fluxograma do protocolo experimental para a Extracção por ultrasons

1. Pesar aproximadamente 10 g de amostra para um copo de 250 mL;
3. Adicionar 30 mL de hexano, usado como solvente de extracção;
4. Posicionar o copo de forma a linha de água estar acima da linha do solvente;
5. Começar o processo de extracção ultrasónica por um período não inferior a 20 minutos;

6. No final da extracção deve-se aguardar algum tempo de forma a permitir a sedimentação e depois decantar o sobrenadante para um balão de 250 mL;
7. Repetir a extracção mais duas vezes utilizando 30 mL de solvente em cada série. Acrescentar os sobrenadantes ao balão contendo o primeiro extracto;
8. Concentrar o extracto no evaporador rotativo a 30° C em vácuo até aproximadamente 10 mL;
9. 'Cleanup';
11. Concentrar novamente o extracto num evaporador rotativo a 30°C em vácuo até cerca de 1 mL, deixar secar em corrente fina de azoto e trocar o solvente para isooctano.

4.3. Método de Limpeza ('Cleanup')

A alumina é uma forma altamente porosa e granular de óxido de alumínio. É usado em procedimentos de limpeza para métodos cromatográficos, para separar analitos de compostos com uma polaridade química diferente que provocam interferências no processo de análise.

O protocolo utilizado visa a retenção de substâncias interferentes, como é o caso de ftalatos, através da alumina e a retenção de moléculas de água que estejam presentes através do Sulfato de Sódio Anidro.

O seguinte diagrama ilustra o protocolo utilizado para o método de limpeza.

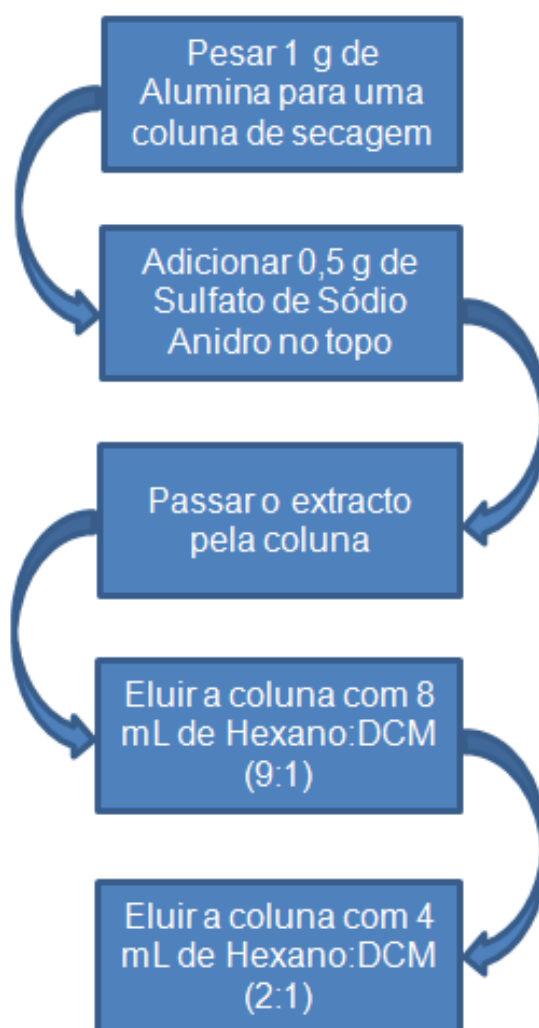


Figura 12 - Fluxograma do protocolo experimental para o método de limpeza

- 1 – Pesar 1 g de Óxido de Alumínio para uma coluna de secagem de 6 mL;
- 2 – Pesar 0,5 g de Sulfato de Sódio Anidro e adicionar à coluna preparada no passo anterior.
- 3 – Passar o extracto pela coluna;
- 4 – Eluir a coluna com 8 mL de uma solução previamente preparada de Hexano:DCM (9:1);
- 5 – Eluir novamente a coluna com 4 mL de uma solução previamente preparada de Hexano:DCM (2:1).

4.4. Análise Cromatográfica

O método para determinar a concentração de PCBs em extractos de matrizes sólidas foi baseado no método 8082a da US-EPA [a], que quantifica os analitos de interesse por cromatografia em fase gasosa com detector de captura de electrões (GC/ECD).

O padrão certificado (Aroclor 1260 adquirido na Sigma Aldrich), solubilizado em isooctano grau resíduo de pesticida foi diluído adequadamente para obtenção de soluções de diferentes concentrações, analisados por CG/ECD, para a construção da curva de calibração.

De forma a garantir a qualidade do processo analítico foi analisado um branco, para verificar possíveis contaminações de solventes e vidrarias.

4.4.1. Condições Cromatográficas

As amostras foram analisadas por GC/ECD de acordo com as condições descritas na tabela seguinte:

Tabela 5 – Condições Cromatográficas

Analito	PCBs
Coluna	DB-1 (metil silicone), 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm
Gás de arraste	Hélio
Pressão na coluna	16 psi
Gás de 'make up'	Azoto
Temperatura do injector	225 °C
Detector	ECD
Temperatura do detector	300 °C
Temperatura inicial	100 °C (1 min)
Programa de temperatura do forno	100 - 170 °C (15 °C/min); 170 - 300 °C (5 °C/min)
Tempo de corrida	47 min
Temperatura final	300 °C (15 min)
Volume de injeção	1 µL
Modo de injeção	Split (razão de split - 1:20)

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás hp 6890 series GC system, equipado com detector de captura de electrões (Figura 10).

A coluna metil silicone (DB-1) foi utilizada na determinação por GC-ECD dos organoclorados (OCs) em estudo, devido a sua boa resolução e bons tempos de retenção para os OCs.



Figura 13 - Cromatógrafo gasoso equipado com um detector de captura de electrões

4.5. Ensaaios Batch

As nanopartículas de ferro (NANO FER 25S) adquiridas na NANO IRON, s.r.o., possuem as seguintes características:

Tabela 6 - Caracterização das nanopartículas de ferro, adaptado de [g]

Composição química do Fe(0)	Fe (núcleo)
	FeO (Crosta)
Conteúdo de fase sólida por dispersão de peso	20%
Conteúdo do Fe(0) em fase sólida	≈ 85%
Outros ingredientes em fase sólida	Fe ₃ O ₄ , FeO, C
Outros ingredientes em fase líquida	Estabilizador Orgânico
Conteúdo de Fe(0) por dispersão de peso	17%
Estrutura Cristalina do Fe(0)	Fe alfa
Morfologia das partículas	Esféricas
Tamanho médio das partículas	d ₅₀ < 50 nm
Área de superfície específica das partículas	> 25 m ² /g
Cor de dispersão	Preto
Densidade de dispersão	1210 kg/m ³
Densidade das partículas Fe(0)	7870 kg/m ³
Densidade do Fe ₃ O ₄	5700 kg/m ³

Antes dos ensaios foi preparada uma solução com 8,22g de nanopartículas, diluídas num balão volumétrico de 500 mL.

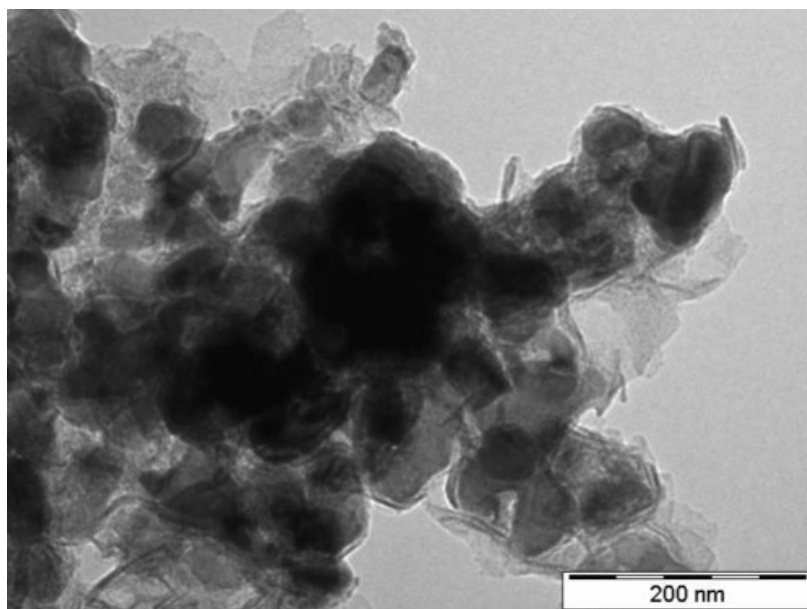


Figura 14 - Imagem captada por Transmission Electron Microscopy, adaptado de [g]

Foram realizados 5 ensaios batch em condições idênticas onde apenas diferem os tempos de reacção. O seguinte diagrama demonstra o protocolo usado nos ensaios.

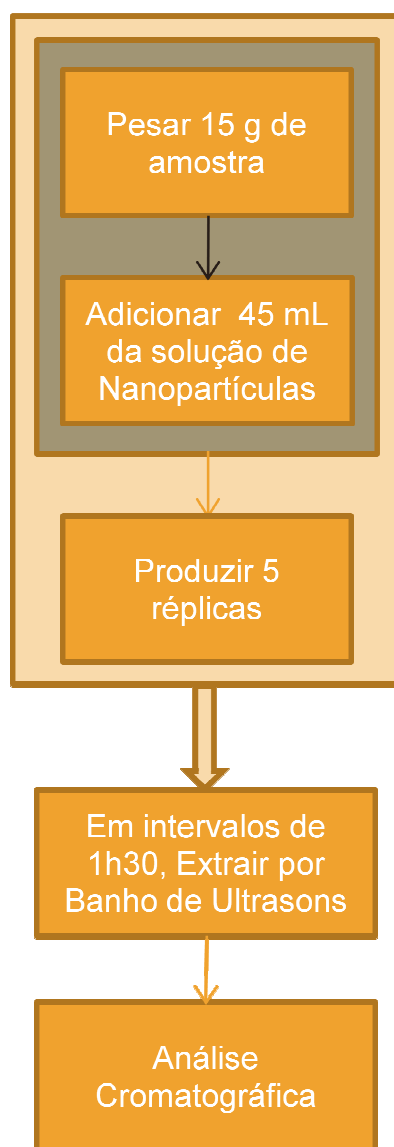


Figura 15 - Fluxograma descritivo do protocolo usado nos ensaios batch

- 1 – Preparar 5 frascos de 50 mL de PTFE para servirem de reactores batch;
- 2 – Pesar 15 g de amostra de solo para cada frasco;
- 3 – Adicionar 45 mL da solução de nanopartículas previamente preparada e deixar reagir;
- 4 – A cada 1h30m retira-se um reactor para análise;
- 5 – Após a paragem de cada ensaio faz-se uma filtração por vácuo de forma a retirar o excesso de água e finalmente procede-se à extracção por banho de ultrasons conforme descrita anteriormente.

5. Resultados e Discussão

O método cromatográfico usado neste relatório para determinação de PCBs em solos foi validado de acordo com as etapas esquematizadas na Figura 11. A validação tem como objectivo determinar qual dos métodos analíticos prova ser o mais adequado para a execução deste trabalho.

A selecção e o desenvolvimento do método foram baseados nos procedimentos da US-EPA.

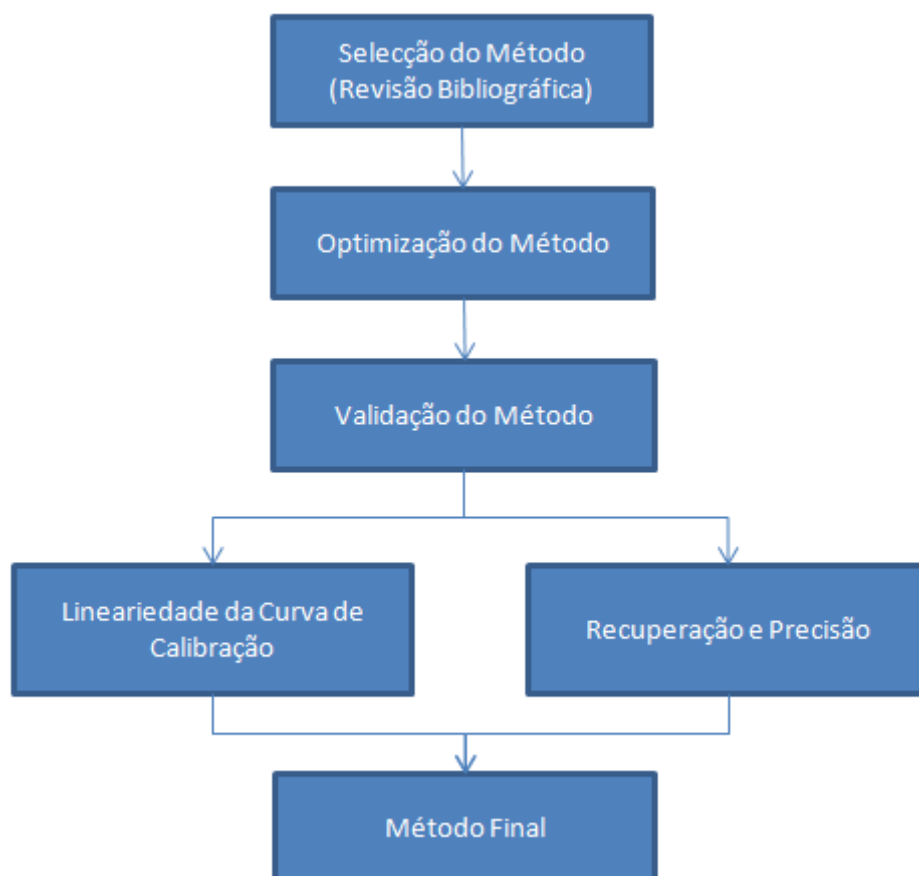


Figura 16 - Fluxograma do protocolo de determinação do método analítico

5.1. Soxhlet versus Ultrasons

No início da componente prática deste trabalho, foram realizados ensaios de extracção por Soxhlet adoptando o método citado no Solid Waste 846 da US-EPA [a], onde mais tarde se vieram a demonstrar pouco adequados ao objecto de estudo em causa.

Nos primeiros ensaios efectuados com este método, durante o processo extracção foi visível que várias impurezas passaram pelo invólucro que continha a amostra de solo (recolhida na ESAC com a finalidade de testar o método), previamente contaminada com 1 mL da solução padrão de Aroclor 1260 da Sigma Aldrich (1000 µg/mL em isooctano), impregnando a solução final que, devido à grande quantidade de SS impossibilitou a análise por GC/ECD.

Numa segunda tentativa e após uma consulta com Anabela Cachada, uma colega da Universidade de Aveiro, que por sua vez já tinha publicado um artigo relacionado com o estudo de PCBs em solos na Europa [1], foi aplicado o método de limpeza anteriormente referido no capítulo 4.2. Como resultado, no final da extracção ainda se verificava a presença dos mesmos SS, mas que, ao serem submetidos ao processo de limpeza, deram origem a uma solução límpida em que já era possível proceder à análise cromatográfica. Infelizmente no final da análise não se detectou qualquer presença de PCBs, provavelmente devido ao processo de limpeza em que as partículas em suspensão ficaram retidas onde se encontravam alojados os PCBs.

Em busca de um novo método, surgiu a extracção por ultrasons novamente oriunda do Solid Waste 846 da US-EPA [a]. Este método simples e prático no final do primeiro ensaio confirmou a presença de PCBs na posterior análise cromatográfica. A fim de melhorar o processo de extracção, fiz uma nova consulta com a colega anteriormente referida [a], que com apenas algumas pequenas modificações ao processo de extracção por Banho de Ultrasons aumentou consideravelmente a sua eficácia.

Comparando os dois métodos, para além do facto de apenas o Banho de Ultrasons ter acusado a presença de PCBs, encontram-se outras vantagens no processo de extracção usado neste trabalho:

Tabela 7 - Comparação dos métodos de extracção

Métodos	Volume de solvente de extracção (mL)	Tempo de extracção (h)
Soxhlet	150	16
Ultrasons	90	1

Desta forma foi adoptado o método de extracção do Banho de Ultrasons como descrito na figura 11.

5.2. Calibração

De forma a quantificar o total de PCBs presentes nas amostras de solo, foi criada uma recta de calibração (área vs concentração) para seis soluções com concentrações diferentes conhecidas de uma solução padrão (Aroclor 1260).

Em seguida apresentam-se os gráficos das respostas obtidas por GC/ECD da solução padrão com diferentes concentrações, como anteriormente descritas.

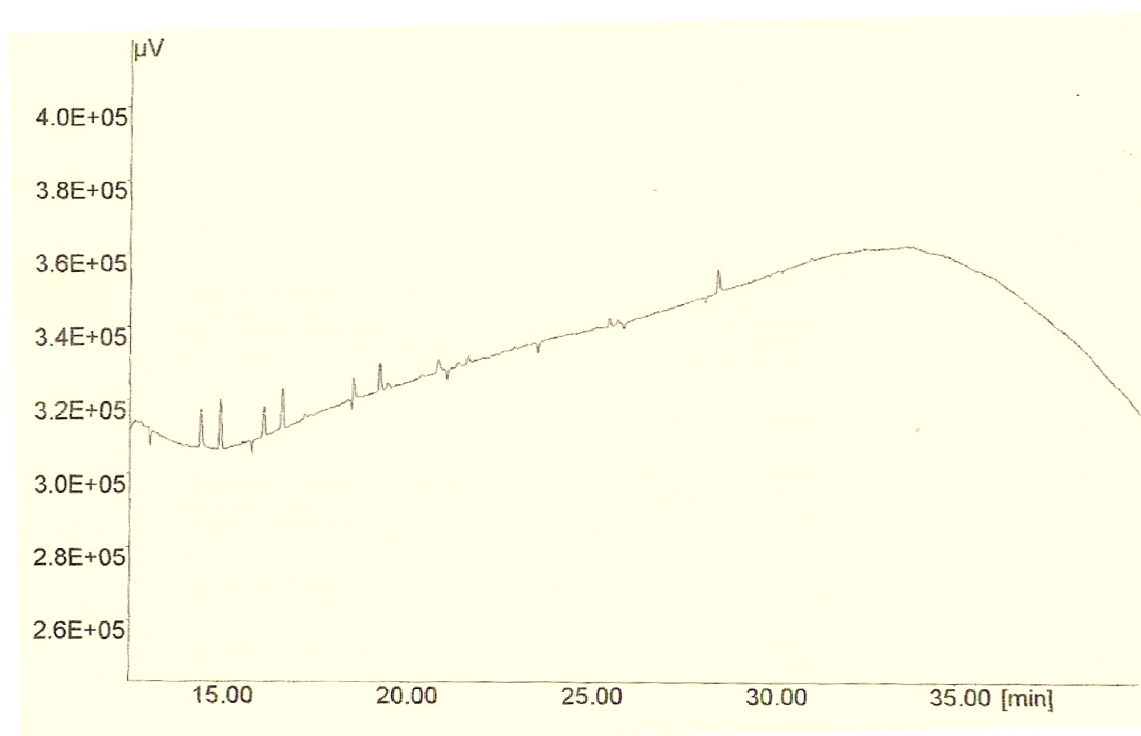


Figura 17 - Gráfico de resposta do Branco

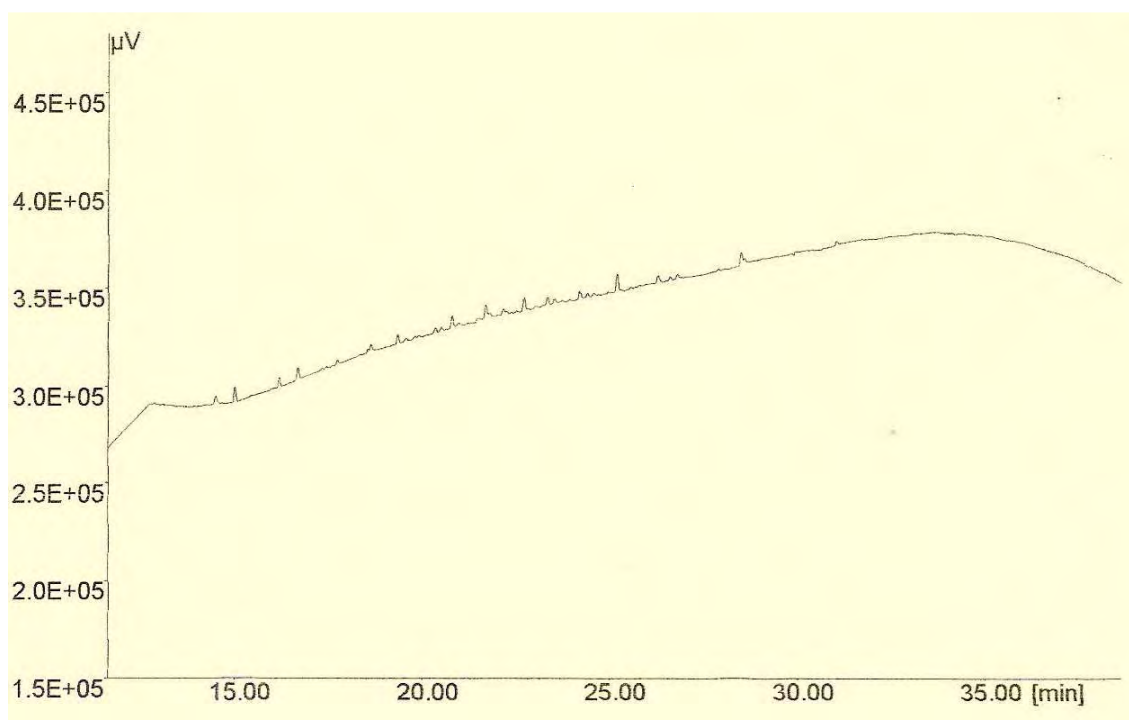


Figura 18 - Gráfico de resposta do Padrão 1 (0,1 µg/mL)

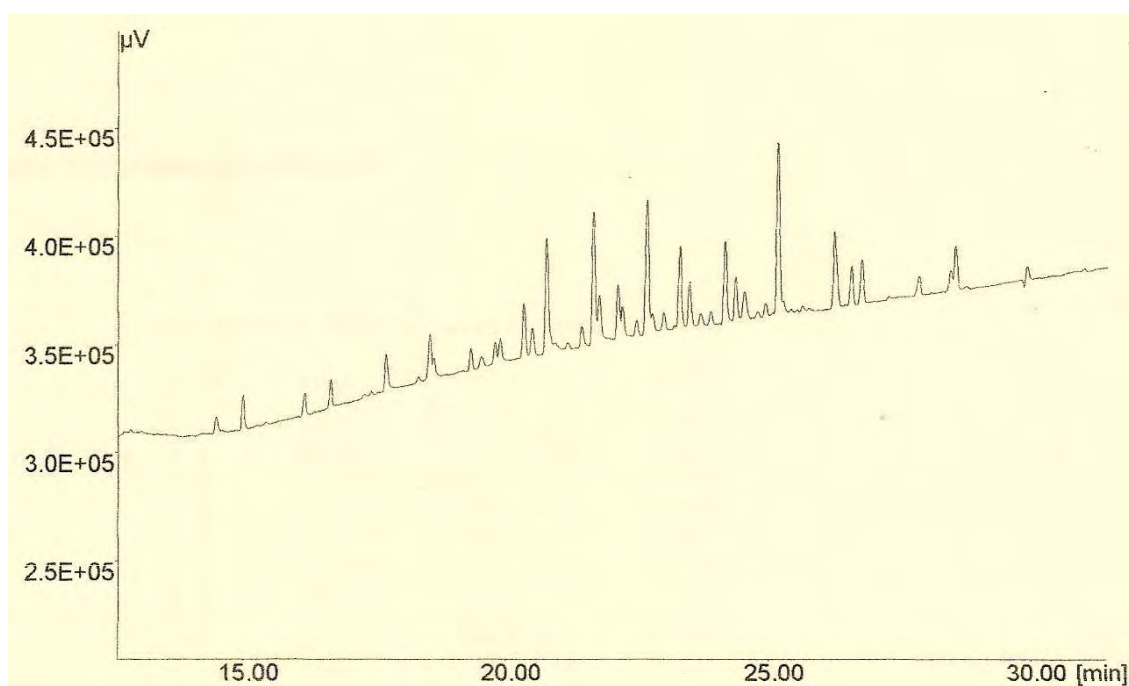


Figura 19 - Gráfico de resposta do Padrão 2 (0,5 g/mL)

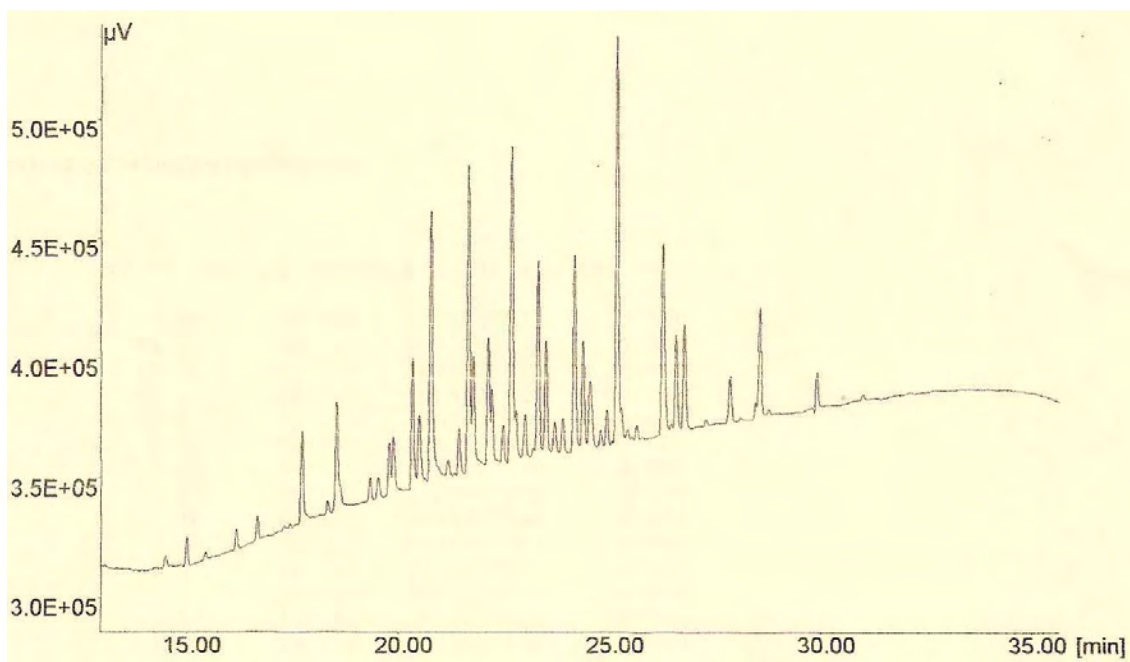


Figura 20 - Gráfico de resposta do Padrão 3 (1,0 µg/mL)

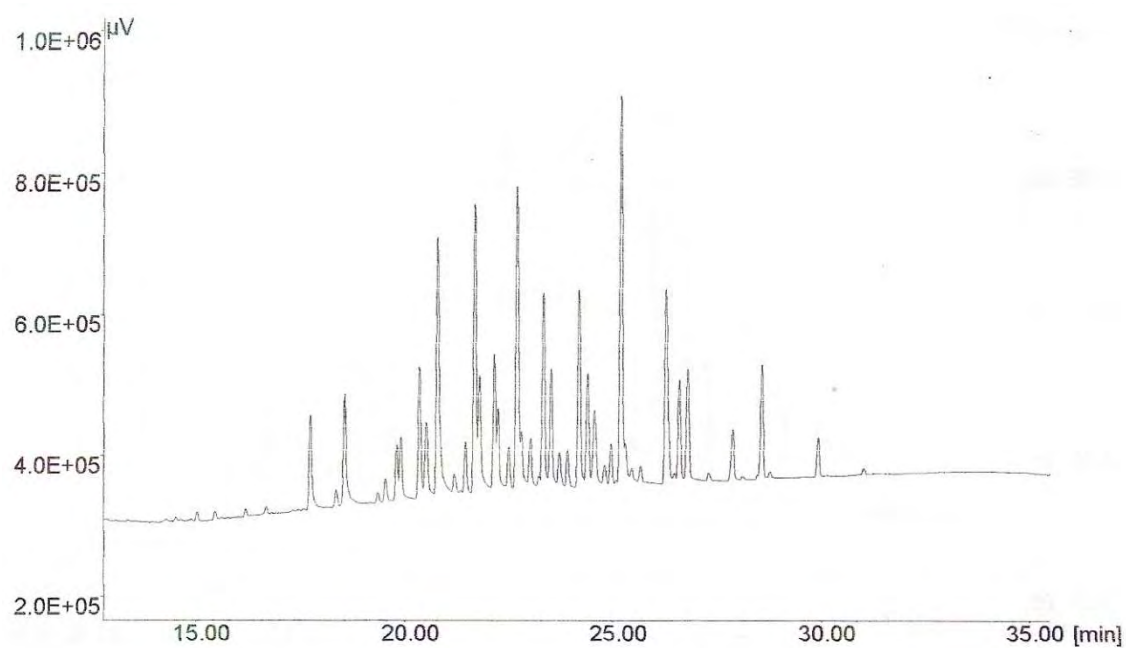


Figura 21 - Gráfico de resposta do Padrão 4 (5,0 µg/mL)

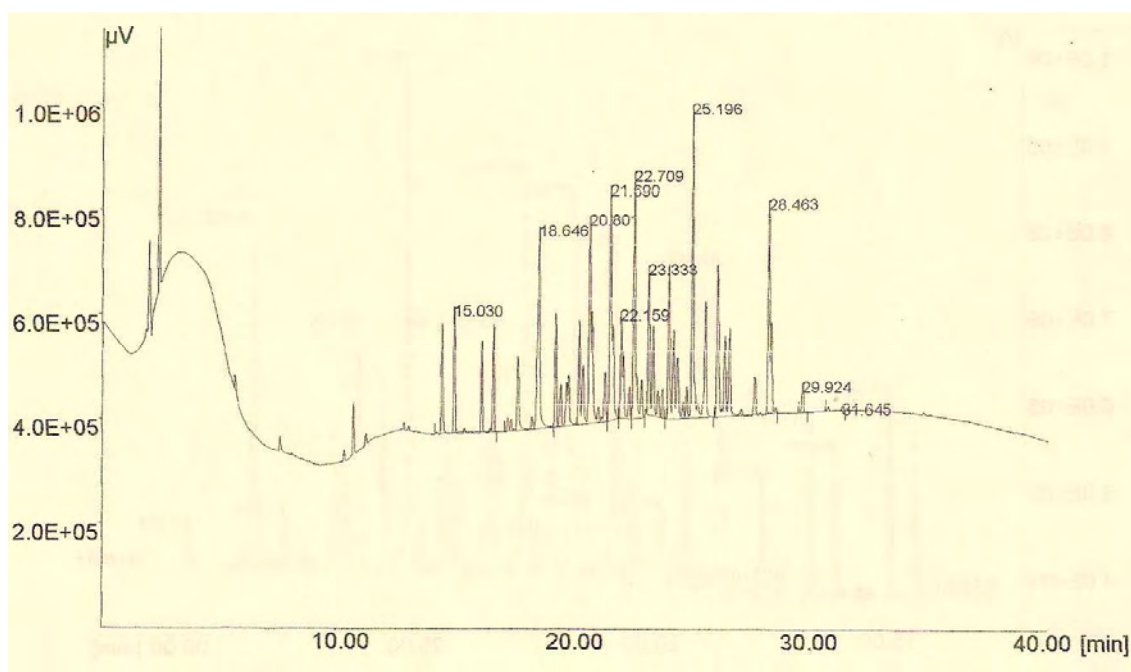


Figura 22 - Gráfico de resposta do Padrão 5 (10 g/mL)

Com as respostas obtidas pelo GC/ECD foi possível construir a seguinte tabela:

Tabela 8 – Valores das diferentes concentrações da solução padrão e respectivas áreas de resposta

Ref.	Concentração (μg/mL)	Área (μV.Sec)
Branco	0	232261,189
Padrão 1	0,1	453671,548
Padrão 2	0,5	2997053,081
Padrão 3	1	6379740,478
Padrão 4	5	18659408,281
Padrão 5	10	32202900,937

Com estes valores foi possível construir a recta de calibração vista na figura seguinte:

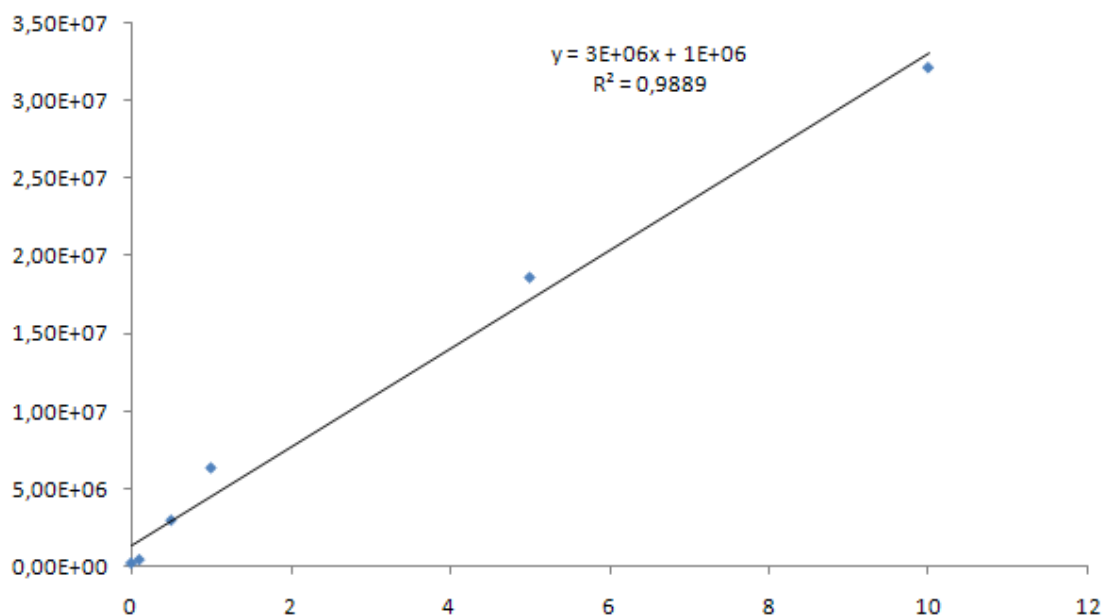


Figura 23 - Gráfico da recta de calibração

Como se pode constatar pelos cromatogramas anteriores, um padrão interno não foi utilizado para a correcção das áreas de resposta porque quando se formulou a recta de calibração, o padrão interno existente, Decaclorobifenil da Sigma Aldrich (200 µg/mL em acetona), já tinha secado. No entanto a regressão é aceitável, apresentando um valor de $R^2 = 0,9889$.

5.3. Amostras

Foram recolhidas 2 amostras de solo em locais diferentes, como referido no capítulo 4.1.

Após a preparação das amostras, estas foram sujeitas a um processo de extracção utilizando o método de Banho de Ultrasons e posteriormente analisadas por GC/ECD para detectar a presença de PCBs.

Os resultados obtidos indicam que no ponto 2 não foi detectada a presença de PCBs. Para o ponto 1 foram detectados alguns picos de intensidade e com o seguinte gráfico é possível visualizar, através dos tempos de retenção e da intensidade dos picos registados, as semelhanças existentes entre a amostra 1 (primeiro ponto de recolha) e uma das soluções padrão usadas (0,5 µg/mL de Aroclor 1260).

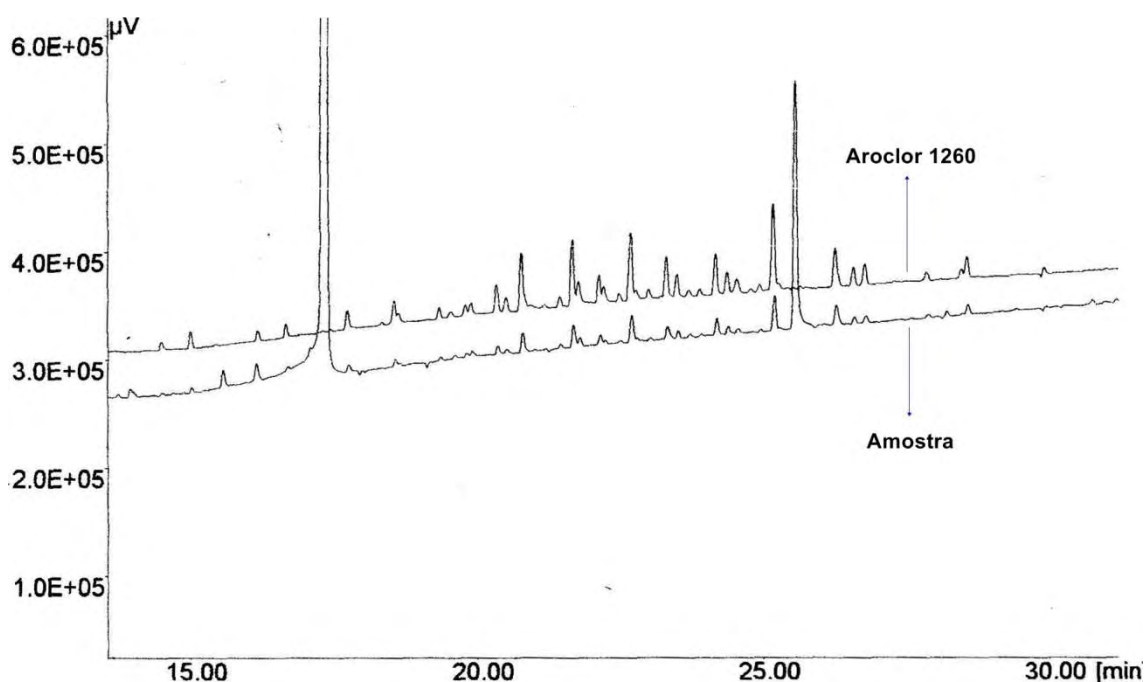


Figura 24 - Comparação gráfica da amostra 1 com a solução padrão de Aroclor 1260

Como se pode verificar alguns dos tempos de retenção da amostra 1 são idênticos aos da solução padrão de Aroclor. Sendo assim é possível confirmar a presença de PCBs na nossa amostra de solo recolhida no ponto 1.

Através da equação da recta de calibração e da área de resposta, foi possível determinar a concentração total de PCBs no solo.

Tabela 9 - Valor de concentração e área de resposta da amostra de solo

Ref.	Área ($\mu\text{V} \cdot \text{Sec}$)	Concentração ($\mu\text{g/mL}$ solo húmido)	Concentração ($\mu\text{g/mg}$ solo húmido)
Amostra	1879110,326	0,29304	0,029304

Análises efectuadas à amostra recolhida no primeiro ponto revelaram as seguintes características:

Tabela 10 – Características da amostra de solo recolhida no ponto 1

Textura	Percentagem de terra fina	pH	Matéria Orgânica
Média	93,75%	7,6	2,28%

5.4. Ensaios Batch

Com o objectivo de estudar a taxa de degradação dos PCBs foram realizados ensaios batch com a amostra 1 visto que esta foi a única a acusar a presença de PCBs.

As figuras seguintes mostram a evolução da concentração de PCBs nos ensaios ao longo do tempo.

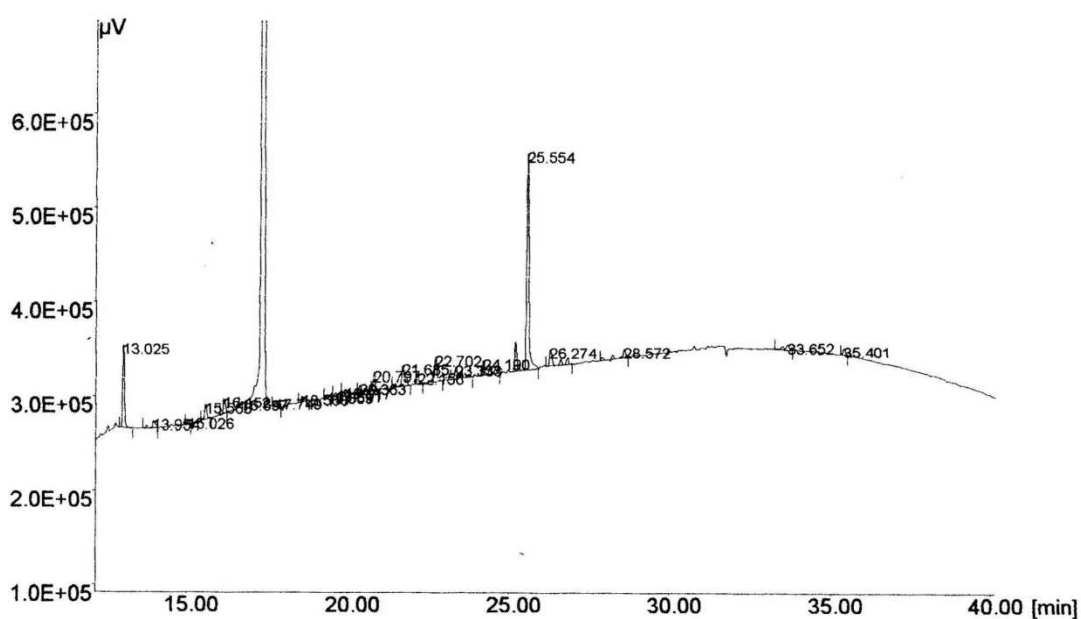


Figura 25 - t0 (0h de reacção)

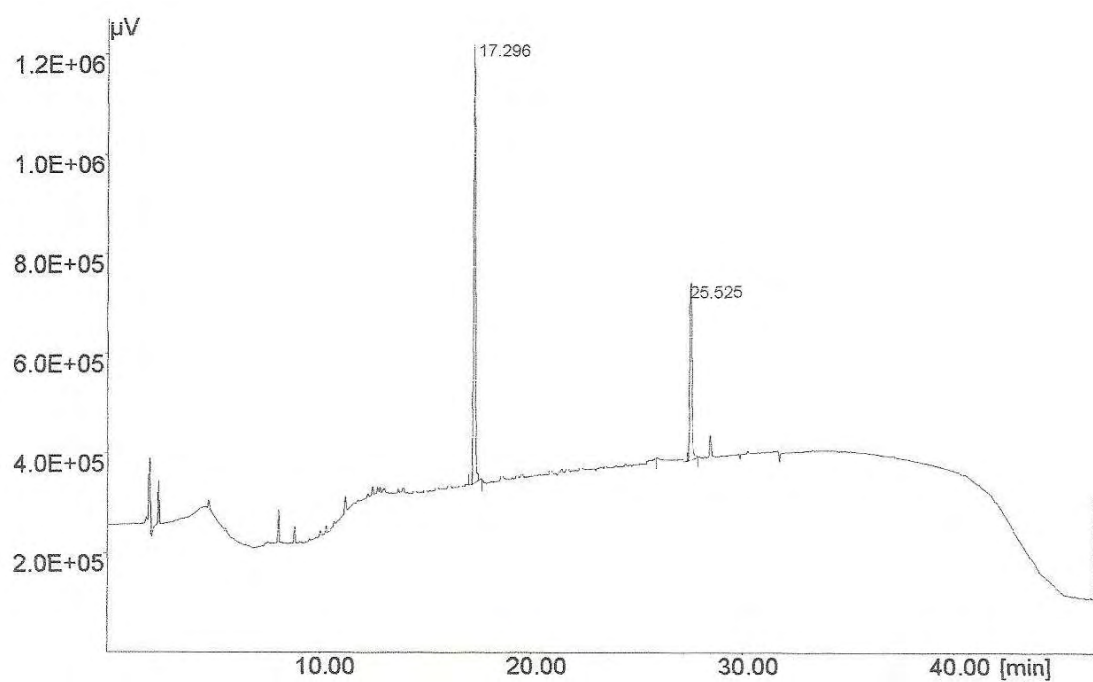


Figura 26 – t1 (1h30m de reacção)

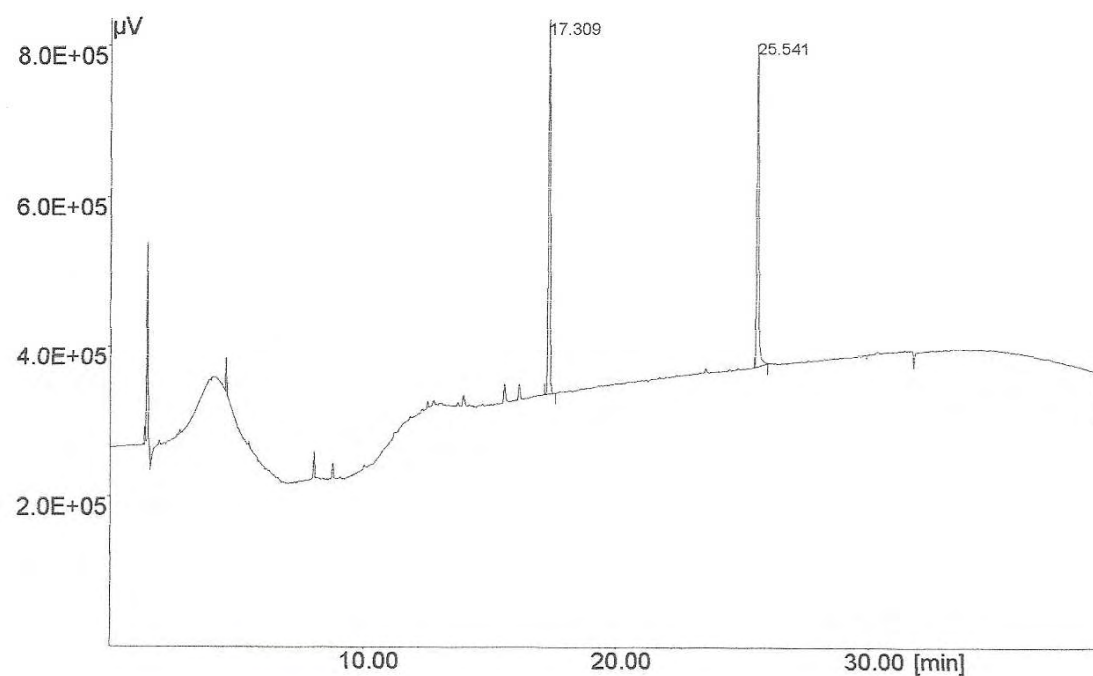


Figura 27 - t2 (3h de reacção)

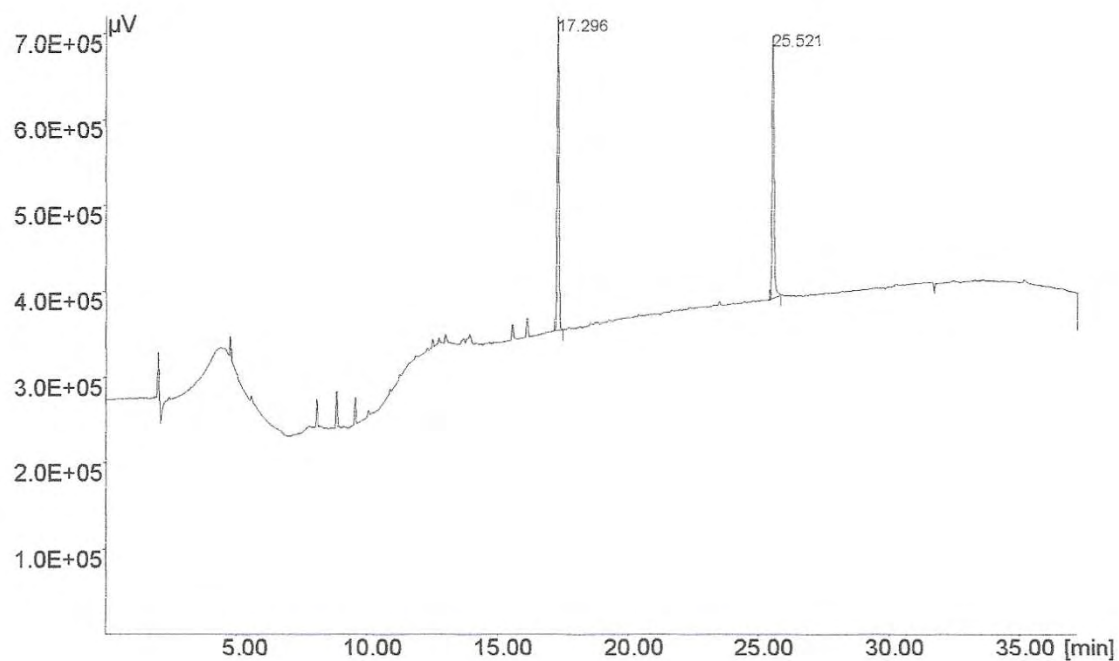


Figura 28 - t3 (4h30m de reação)

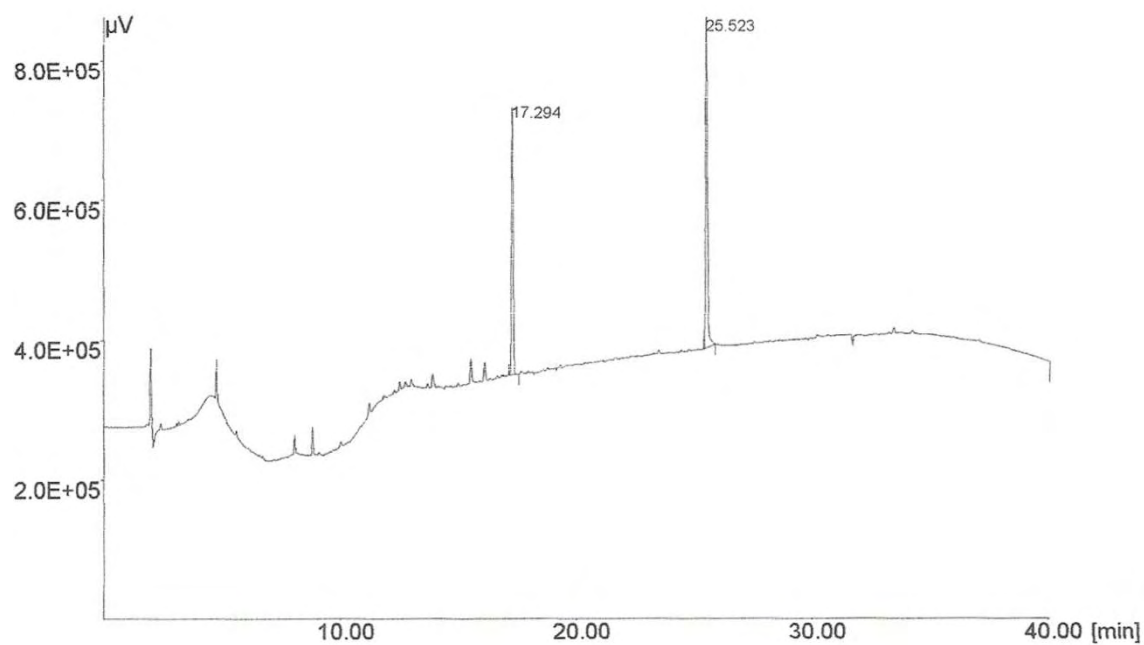


Figura 29 - t4 (6h de reação)

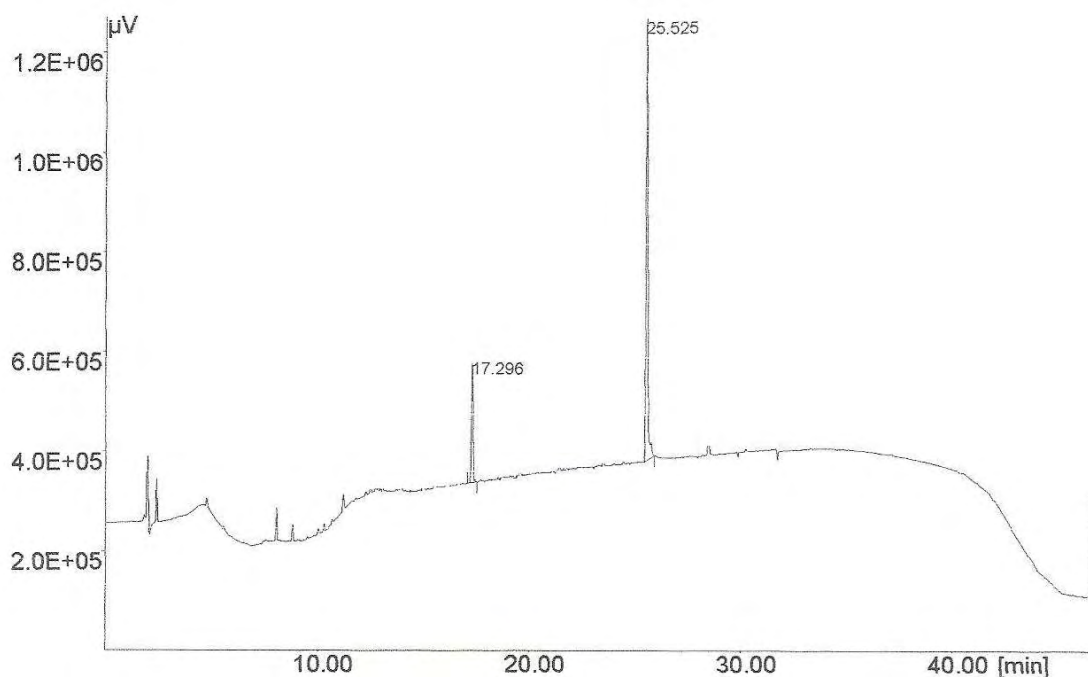


Figura 30 - t5 (24h de reacção)

A análise dos cromatogramas mostra que os PCBs foram detectados apenas no tempo 0h, não sendo detectados ao fim de 1,5 horas (tabela 10).

Tabela 11 - Valores da área de resposta dos PCBs

Amostra	tempo (h)	Área de resposta (µV.sec)	Concentração de PCBs (µg/g solo húmido)
t0	0	1548190,226	0,012182
t1	1,5	-	< L.D.
t2	3	-	< L.D.
t3	4,5	-	< L.D.
t4	6	-	< L.D.
t5	24	-	< L.D.

O Limite de Detecção (L.D.) para o GC/ECD é < 0,01 µg/mL.

Como se pode observar pelos cromatogramas anteriores evidenciam-se 2 picos de grande intensidade com tempos de retenção de 17 e 25 minutos respectivamente. Para determinar quais os compostos químicos correspondentes aos picos realizou-se uma análise cromatográfica num GC/MS. Verificou-se que o primeiro pico ($t_r = 17$ minutos) correspondia a uma cadeia de hidrocarbonetos com substituintes de enxofre, relativamente ao segundo pico ($t_r = 25$ minutos) não foi possível determinar qual a natureza do

composto visto que o GC/MS não possui uma sensibilidade suficientemente grande para detectar a sua presença.

Os resultados mostram que a degradação de PCBs pelas nanopartículas é muito eficaz, com reduções na ordem dos 100%.

6. Conclusões

Ao fim de várias experiências de foi possível determinar que o método de extracção que provou estar mais adequado para a análise de PCBs foi o Banho de Ultrasons visto que apresentou resultados de recuperação bastante superiores aos da Extracção Soxhlet.

Depois de analisadas as amostras recolhidas nos locais previamente seleccionados, verificou-se que apenas uma delas acusou a presença de PCBs (com uma concentração igual a 0,029304 µg/mg) e como tal apenas nesta amostra se realizaram os ensaios batch.

Segundo a Legislação Portuguesa, este solo é classificado como ligeiramente poluído, como se pode observar pela tabela seguinte:

Tabela 12 - Níveis de contaminação dos solos de acordo com a Legislação Portuguesa, adaptado de [2]

Classificação Portuguesa	1	2	3	4	5
Concentração de PCBs (µg/g)	< 0,005	0,005 - 0,025	0,025 - 0,1	0,1 - 0,3	> 0,3

Usando excesso de nanopartículas erro nos ensaios batch é possível verificar uma rápida e eficaz remoção dos átomos de cloro dos PCBs.

A avaliação da capacidade de redução das nanopartículas para com os PCBs mostrou-se difícil devido ao facto das nanopartículas reduzirem os PCBs num curto espaço de tempo, consequência da sua alta reactividade e das baixas concentrações de PCBs presentes no solo.

Como é possível observar na figura 29, o ensaio t4 apresenta valores que não encaixam na gama de valores esperados, este erro pensa-se estar associado com alguma anomalia no processo extracção ou, outra explicação será a presença de algum contaminante na coluna do GC/ECD que terá permanecido em análises anteriores e que foi detectado durante a análise ao ensaio.

O segundo pico de grande intensidade não foi possível de identificar devido ao facto do GC/MS ter uma sensibilidade muito inferior à do GC/ECD, no entanto acredita-se que se trata da presença de moléculas bifenis resultantes do processo de degradação e por esse motivo é que se observa o seu aumento gradual ao longo do tempo.

Podemos então afirmar que esta metodologia de tratamento de solos contaminados com PCBs apresenta resultados bastante promissores, mas será necessário um estudo mais aprofundado para determinar as condições óptimas

de operação assim como um estudo de custo versus benefícios de maneira a considerar este método como viável.

7. Referências Bibliográficas

- [1] - A. Cachada, L. V. Lopes, A. S. Hursthouse, M. Biasioli, H. Grčman, E. Otabbong, C.M. Davidson, A.C. Duarte, 2009. The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities. *Environmental Pollution*, Vol. 157, 511-518.
- [2] - Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes, 1997. Review Report, number 4. Canberra, Australia: Environment Australia.
- [3] - Bedard, D.L., Wagner, R.E., Brennan, M.J., Haberl, M.L., Brown J.F., 1987. *Jr. Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 53, 1094.
- [4] - [Brian Tokar, 1998. Monsanto: A Checkered History].
- [5] - Brady, B. O., Kao, C. P. C., Dooley, K. M., Knopf, F. C., Grambrell, R. P., 1987. Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 26, No. 2, 261-268.
- [6] - Carina Grittini, Mark Malcomson, Quintus Fernando and Nic Korte, 1995. Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System. *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 11, 2898-2900.
- [7] - Chuan-Bao Wang and Wei-Xian Zhang, 1997. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 7, 2154-2156.
- [8] - Chuang, F.-W., Larson R.A., 1995. *Chem. Soc. Extended Abstr.*, Vol. 35, 771.
- [9] – Comminellis, C., Pulgarin, C., 1991. Anodic-oxidation of Phenol for Wastewater Treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 21, No. 8, 703-708.
- [10] - Costner, P., Luscomb, D., Simpson, M., 1998. Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants. Greenpeace International Science Unit, ISBN.
- [11] - Daniel W. Elliot and Wei-Xian Zhang, 2001. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, 4922-4926.
- [12] - Dean , J.R., 1998. *Extraction Methods for Environmental Anlysis*. New York: John Wiley & Sons, 225.

- [13] - Dean, J.R., Xiong, G, 2000. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. Trends in analytical chemistry, Vol. 19, No. 9, 553 - 564.
- [14] - Diário da República, 2.^a série, nº 32, 16 de Fevereiro de 2009, Despacho nº 5295/2009
- [15] - Freire, R.S., Pelegrini, R., Kubota, L.T., Duran, N. e Peralta-Zamora, P., 2000. "Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas", Química Nova, Vol.24, 504.
- [16] - Gillham, R.W. e O'Hannesin, S.F., 1994, "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron", Ground Water, Vol.32, 958-967.
- [17] - Gregory V. Lowry and Kathleen M. Johnson, 2004. Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution. Environmental Science & Technology, Vol. 38, 5208-5216.
- [18] - Grob, R.L., 1995. Modern Practice of Gas Chromatography. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 888.
- [19] - Hammarstrand, K., 1976. Gas chromatographic analysis of pesticides. Varian Instrument Division: Varian, 94.
- [20] - Jian Xu and Dibakar Bhattacharyya, 2007. Fe/Pd Nanoparticle Immobilization in Microfiltration Membrane Pores: Synthesis, Characterization, and Application in the Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 46, 2348-2359.
- [21] - Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G., Duran, N., 2002. "Novas Tendências no Tratamento de Efluentes", Química Nova, Vol. 25, 78-82.
- [22] - Leite, F, 1998. Validação em Análise Química. 3 ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 224.
- [23] - Li, K., Bélanger, J.M.R., Liompart, M., Turpin, R., Singhiv, R., Paré, J.R.J., 1996/97. Evaluation of rapid solid sample extraction using the microwave-assisted process under closed-vessel conditions. Spectroscopy. Vol. 13, No. 1, 1 - 14.
- [24] - Lopez-Avila, V., Charan, C., Van Emon, J, 1995. Immunoassay for Residue Analysis, ACS Symposium Series, Beier, R. C., Stanker, L. H., ed., California, cap. 5.
- [25] - Lopez-Avila, V., Young, R, 1998. Stability of organic pollutants during microwaveassisted extraction from solid matrices. J. AOAC Intl.Vol.81, No. 2, 462 - 476.

- [26] - Luque de Castro, M. D., Luque García, J. L., 2003. Acceleration and automation of solid sample treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 377, No. 7-8, 1089-1090.
- [27] - Matheson, J.L. e Tratnyek, P.G., 1994, "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal", *Environmental Science Technology*, Vol.28, 2045-2053.
- [28] - May, H.D., Boyle, A.W., Price, W.A., Blake, C.K., 1992. *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 58, 4051.
- [29] - Muto, H., Saito, K., Shinada, M., Takizawa, Y., 1991. Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Chemical Manufactures and Waste Disposal Facilities. *Environmental Research*, Vol. 54, 170.
- [30] - Pastor, A., Vázquez, E., Ciscar, R., De La Guardia, M, 1997. Efficiency of microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 344, 241 - 249.
- [31] - Penteado, J.C., Vaz, J.M., 2001. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, Vol. 24, No. 3, 390-398.
- [32] - Pino, V., Ayala, J.H., Afonso, A.M., González, V, 2001. Ultrasonic micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments. *Talanta*, Vol. 54, 15 – 23.
- [33] - Priego Capote F., Luque de Castro M.D., 2004. *Trends Analytical Chemistry*, Vol. 23, 644-653.
- [34] - Rui M. V. Cortes, 2006. *A Bacia do Douro: Caracterização Ecológica, Usos da Água, Problemas e Desafios*.
- [35] - Santos, F.J., Galceran, M.T., 2002. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in analytical chemistry*, Vol. 21, No. 9 - 10, 672 - 685.
- [36] - Shu, Y.Y., Lao, R. C., Chiu, C. H., Turle, R, 2000. Analysis of polycyclic aromatic hidrocarbons in sediment reference materials by microwave -assisted extraction. *Chemosphere*, Vol. 41, 1709 - 1716.
- [37] - Sushil raj Kanel, Bruce Manning, Laurent Charlet, Heechul Choi, 2005. Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, No. 5, 1291-1298.
- [38] - Suslick K.S., Didenko Y., Fang MM, Hyeon, T., Kolbeck, K. J., MC Namara III, W. B., Mdleleni, M. M., Wong, M, 1999. Acoustic cavitation and its

chemical consequences. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 357, No. 1751, 335 - 353.

[39] - Silgoner, I., Krska, R., Lombas, E., Gans, O., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., 1998. Microwave-assisted extraction of organochlorine pesticides from sediments and its application to contaminated sediment samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* Vol. 362, No.1, 120 - 124.

[40] - SIMRIA, 2002. Avaliação da Contaminação da Barrinha de Esmoriz – Relatório Final.

[41] - Vipulanandan, C., 2003. Microemulsion and solution approaches iron production for degradation of trichloroethylene. Houston, USA: College of Engineering.

[42] - Wadley, S.L.S., Gillham, R.W. e Gui, L., 2005. "Remediation of DNAPL source zones with granular iron: laboratory and field tests", *Ground Water*, Vol.43, 9-18.

[43] - [Waid, J.S., Ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 1986. PCBs and the Environment].

[44] - Wang, C. B., Zhang, W. X., 1997. Nanoscale metal particles for dechlorination of PCBs. *Environmental ScienceTechnology*, Vol.31, No.7, 2154-2156.

[45] - Wei-xian Zhang, 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 5, 323-332.

[46] - Wei-xian Zhang, Chuan-Bao Wang, Hsing-Lung Lien, 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, Vol. 40, 387-395.

[47] - Xiong, G., Tang, B., He, X., Zhao, M., Zhang, Ziping., Zhang, Zhanxia, 1999. Comparison of microwave-assisted extraction of triazines from soils using water and organic solvents as the extractants. *Talanta*, Vol. 48, 333 - 339.

[48] - Yuan-Pang Sun, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-xian Zhang, H. Paul Wang, 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 120, 47-56.

[49] - Yuan-Pang Sun, Xiao-Qin Li, Wei-Xian Zhang, H. Paul Wang, 2007. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 308, 60-66.

8. Cibergrafia

- [a] - <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>
- [b] - <http://www.esb.ucp.pt/gea/myfiles/pops/POPs/index.htm>
- [c] - <http://www.esb.ucp.pt/gea/myfiles/pops/legislacao/estocolmo.htm>
- [d] - http://pt.wikipedia.org/wiki/Polui%C3%A7%C3%A3o_do_solo
- [e] - <http://www.aguaonline.net/investigationarticle/content.php?id=12>
- [f] - http://euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia_responsavel.htm
- [g] - http://www.nanoiron.cz/en/?f=nanofer_25s
- [h] - <http://chm.pops.int/>
- [i] - <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/congenerable.pdf>
- [j] - http://dme.uma.pt/people/faculty/herlander.lima/Doc%20ImpactesAmbientais/05SOLO_Descontaminacao_Ingenium.pdf
- [k] - <http://www.epa.gov/history/topics/pcbs/01.htm>